

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-058812

(43)Date of publication of application : 06.03.2001

(March 6, 2001)

(51)Int.CI.

C01B 33/12

C08J 7/12

(21)Application number : 2000-005813

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 06.01.2000

(72)Inventor : KURODA KAZUYUKI  
MIYATA HIROKATSU

(30)Priority

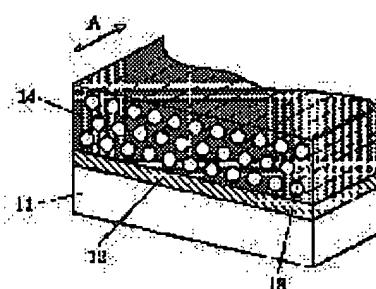
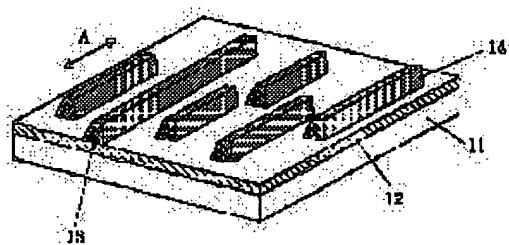
Priority number : 11001860 Priority date : 07.01.1999 Priority country : JP  
11172677 18.06.1999 JP

## (54) MESOSTRUCTURE, SILICA MESOSTRUCTURE, PRODUCTION OF MESOSTRUCTURE, PRODUCTION OF SILICA MESOSTRUCTURE AND CONTROL OVER ORIENTATION OF MESOPORE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To develop a mesostructure into a functional element by orienting mesopores in a first direction parallel to a polymeric surface.

**SOLUTION:** Each mesostructure 14 is formed in the state of an island on the surface of a polymeric film 12 or present in the form of a film. The mesostructure 14 has tubular mesopores 13 which are oriented in the direction parallel to the surface of the polymeric film 12 (the direction of an arrow A). In order to realize the constitution, the surface of the polymeric film 12 in contact with the mesostructure 14 is subjected to a rubbing treatment. For example, the surface of the polymeric film 12 formed on a prescribed substrate 11 is rubbed in the prescribed direction (in the direction of the arrow or the like) with a nylon or the like. An alkoxy silane is then hydrolyzed in the coexistence of a surfactant under, e.g. acidic conditions on the rubbing treated surface according to a conventional method to form the mesostructure 14 having the many tubular mesopores 13 on the surface of the polymeric film 12. The mesopores 13 are further oriented in the rubbing direction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The meso structure which is the meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face, and is characterized by this meso pore carrying out orientation in the 1st parallel direction to the above-mentioned macromolecule front face.

[Claim 2] The meso structure according to claim 1 in which silicon is contained.

[Claim 3] The meso structure according to claim 1 or 2 in which the molecule of the high molecular compound which constitutes the macromolecule front face is carrying out orientation in the 2nd direction of [ in a macromolecule front face ].

[Claim 4] The meso structure according to claim 3 in which the 2nd direction differs from the 1st direction according to claim 1.

[Claim 5] The meso structure according to claim 4 structure, and the 1st direction and this 2nd direction cross at right angles mostly.

[Claim 6] The meso structure according to claim 3 which a macromolecule front face becomes from the Langmure-Blodgett film.

[Claim 7] The meso structure according to claim 1 whose macromolecule front face is a front face by which rubbing was carried out in the predetermined direction.

[Claim 8] The meso structure according to claim 7 whose predetermined direction is the same direction as the 1st direction according to claim 1.

[Claim 9] The meso structure given in any 1 term of the claim 1 which the macromolecule consists of including at least one chosen from polyethylene, nylon, a polybutylene terephthalate, a polyethylene terephthalate, polyester, a polyimide, and a parylene poly PARAKI silylene - a claim 8.

[Claim 10] The meso structure according to claim 9 in which a macromolecule contains a polyimide.

[Claim 11] It is the meso structure given in any 1 term of the claim 1 by which a macromolecule front face consists of a poly membrane supported by the base material, and the field where the meso structure is in contact with this base material of this poly membrane is arranged on the field of an opposite side - a claim 10.

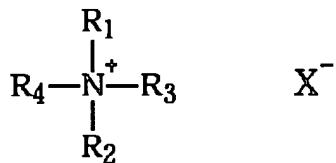
[Claim 12] The meso structure according to claim 11 whose base material is glass.

[Claim 13] It is the silica meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face. The molecule of the high molecular compound which constitutes the macromolecule front face is carrying out orientation in the 1st parallel direction to the above-mentioned front face. And it has the surfactant micell structure of the shape of a rod which carried out orientation in the direction of orientation of the macromolecule chain formed on this macromolecule front face when the molecule of a surfactant was located in a line according to a chemical interaction in parallel with the direction of orientation of the macromolecule chain of the above-mentioned high molecular compound, and the direction which intersects perpendicularly. The silica meso structure to which meso pore of the above-mentioned tubular is characterized by carrying out orientation in the 1st direction of the above, and the direction which intersects perpendicularly mostly when a silica exists in the outside of this surfactant micell structure.

[Claim 14] The silica meso structure according to claim 13 whose surfactant is a cation nature surfactant or a Nonion nature surfactant.

[Claim 15] The silica meso structure according to claim 14 whose cation nature surfactant is the 4th class alkyl ammonium salt.

[Claim 16] The silica meso structure according to claim 15 the 4th class alkyl ammonium salt of whose is what is shown with the following structure expression.



(上記式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、各々独立してメチル基またはエチル基であり、R<sub>4</sub>はC<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状アルキル基である。)

[Claim 17] The silica meso structure according to claim 16 whose R4 in a structure expression is the straight chain-like alkyl group of C12-C16.

[Claim 18] The silica meso structure according to claim 14 whose Nonion nature surfactant is a surfactant which contains an alkylamine or a polyethylene oxide as a hydrophilic group.

[Claim 19] The silica meso structure according to claim 13 which a macromolecule front face becomes from the Langmure-Blodgett film.

[Claim 20] The silica meso structure according to claim 13 whose high molecular compound is at least one chosen from polyethylene, nylon, a polybutylene terephthalate, a polyethylene terephthalate, polyester, a polyimide, and a parylene poly PARAKI silylene.

[Claim 21] The silica meso structure according to claim 20 whose high molecular compound is a polyimide.

[Claim 22] The silica meso structure according to claim 13 whose meso pore is hollow.

[Claim 23] The silica meso structure according to claim 13 in which a macromolecule front face becomes from the poly membrane supported by the base, and this base contains silicon oxide.

[Claim 24] The manufacture method of the meso structure which is characterized by providing the following and in which tubular meso pore is carrying out orientation in the predetermined direction of [ within a field ]. (i) The above-mentioned front face where process; and (ii) orientation processing which prepare the macromolecule front face where orientation processing was performed were performed. A surfactant and an alkoxide.

[Claim 25] The manufacture method of the meso structure according to claim 24 that a process (i) includes the process which carries out rubbing of the macromolecule front face in the predetermined direction.

[Claim 26] The manufacture method of the meso structure including process in which a process (i) prepares the macromolecule front face which the Langmure-Blodgett film has exposed to a front face according to claim 24.

[Claim 27] The manufacture method of the meso structure given in any 1 term of the claims 24-26 the macromolecule front face where orientation processing was performed by immersing a macromolecule front face into a liquid, and a liquid are made to contact.

[Claim 28] The manufacture method given in any 1 term of the claims 24-27 which the macromolecule consists of including at least one chosen from polyethylene, nylon, a polybutylene terephthalate, a polyethylene terephthalate, polyester, a polyimide, and a parylene poly PARAKI silylene.

[Claim 29] The manufacture method of the meso structure according to claim 28 that a macromolecule contains a polyimide.

[Claim 30] Furthermore, the manufacture method of the meso structure according to claim 24 which has the process which removes the surfactant in meso pore and makes this meso pore hollow.

[Claim 31] The manufacture method of the meso structure according to claim 30 that the process which removes a surfactant includes process in which the meso structure obtained at the process (ii) according to claim 24 is calcinated.

[Claim 32] The manufacture method of the meso structure including process in which the process which removes a surfactant carries out solvent extraction of this surfactant from the meso structure obtained at the process (ii) according to claim 24 according to claim 30.

[Claim 33] The manufacture method of the meso structure according to claim 30 that the process which removes a surfactant includes the process removed from the meso structure obtained at the process (ii) according to claim 24 using the fluid of the super-critical state.

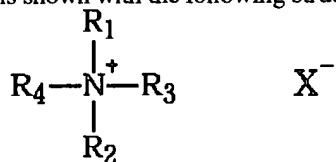
[Claim 34] It is the manufacture method of the silica meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face. (i) According to the chemical interaction of the chain of process; which prepares the macromolecule front face as for which the chain of the high molecular compound which constitutes the above-mentioned macromolecule front face is carrying out orientation in the parallel predetermined direction to the macromolecule front face, and the (ii) above-mentioned high molecular compound, and a surfactant molecule, the molecule of a surfactant Make orientation carry out in the direction which intersects perpendicularly in the direction of orientation of this chain by making it rank with the chain of a high molecular compound, and parallel, and the rod-like surfactant micell structure where the silica exists in the outside is formed. The manufacture method of the silica meso structure characterized by having the process which forms the silica meso structure which has the meso pore which carried out orientation in the direction which the interior is filled up with a surfactant and

intersects perpendicularly with the direction of orientation of the chain of a high molecular compound mostly.

[Claim 35] The manufacture method of the silica meso structure according to claim 34 that a surfactant is a cation nature surfactant or a Nonion nature surfactant.

[Claim 36] The manufacture method of the silica meso structure according to claim 35 that a cation nature surfactant is the 4th class alkyl ammonium salt.

[Claim 37] The manufacture method of the silica meso structure according to claim 36 that the 4th class alkyl ammonium salt is what is shown with the following structure expression.



(上記式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、各々独立し

てメチル基またはエチル基であり、

$\text{R}_4$ はC<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状アルキル

基である。)

[Claim 38] The manufacture method of the silica meso structure according to claim 37 that R4 in a structure expression is the straight chain-like alkyl group of C12-C16.

[Claim 39] The manufacture method of the silica meso structure according to claim 35 that a Nonion nature surfactant is a surfactant which contains an alkylamine or a polyethylene oxide as a hydrophilic group.

[Claim 40] The manufacture method of the silica meso structure including the process which forms the front face where a process (i) consists of the Langmuire-Blodgett film of a high molecular compound on a predetermined base according to claim 34.

[Claim 41] The manufacture method of the silica meso structure given in any 1 term of the claims 34-40 whose high molecular compounds are at least one chosen from polyethylene, nylon, a polybutylene terephthalate, a polyethylene terephthalate, polyester, a polyimide, and a parylene poly PARAKI silylene.

[Claim 42] The manufacture method of the silica meso structure according to claim 41 that a high molecular compound is a polyimide.

[Claim 43] The manufacture method of the silica meso structure including process in which a process (ii) understands alkoxy silane an added water part where the liquid containing a macromolecule front face, and a surfactant and alkoxy silane is contacted according to claim 34.

[Claim 44] Furthermore, the manufacture method of the silica meso structure according to claim 34 which has process in which the surfactant in meso pore is removed.

[Claim 45] The manufacture method of the silica meso structure according to claim 44 that the process which removes a surfactant includes process in which the silica meso structure obtained at the process (ii) according to claim 34 is calcinated.

[Claim 46] The manufacture method of the silica meso structure including process in which the process which removes a surfactant carries out solvent extraction of this field activator from the meso structure obtained at the process (ii) according to claim 34 according to claim 44.

[Claim 47] The manufacture method of the silica meso structure according to claim 44 that the process which removes a surfactant includes the process removed from the meso structure obtained at the process (ii) according to claim 34 using the fluid of the super-critical state.

[Claim 48] This meso pore is the meso structure which is the meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face, and is characterized by this predetermined direction being regulated by carrying out orientation in the parallel predetermined direction by the direction of rubbing on the above-mentioned front face of a macromolecule to a macromolecule front face.

[Claim 49] The meso structure according to claim 48 with same direction of rubbing and predetermined direction.

[Claim 50] It is the meso structure which is the meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face, carries out orientation of this meso pore in the parallel predetermined direction to a macromolecule front face, and is characterized by this predetermined direction being regulated by the direction of orientation of the chain of the high molecular compound which constitutes the above-mentioned macromolecule front face.

[Claim 51] The meso structure according to claim 50 from which the direction of orientation of a chain and a predetermined direction differ.

[Claim 52] The meso structure according to claim 51 which has the relation a relation and the direction of orientation of a chain and a predetermined direction cross at right angles.

[Claim 53] The orientation control method of the meso pore of the meso structure which is the method of controlling the orientation of the tubular meso pore which the meso structure has, and is characterized by having the process which can understand alkoxy silane towards desired an added water part, and closes it in it where the liquid containing the macromolecule

front face by which rubbing processing was carried out, and a surfactant and alkoxy silane is contacted.

[Claim 54] The orientation control method of the meso pore of the meso structure characterized by having the process which understands alkoxy silane an added water part where the liquid containing the macromolecule front face as for which is the method of controlling the orientation of the tubular meso pore which the meso structure has, and the chain of a high molecular compound is carrying out orientation towards desired, and a surfactant and alkoxy silane is contacted.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the meso structure by which the orientation of meso pore was controlled, and its manufacture method in more detail in relation to application of the inorganic-oxide porous body used for a catalyst, an adsorbent, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous material is used in various fields, such as adsorption and separation. According to the International Union of Pure and Applied Chemistry, a porous body is classified into meso porous and macro porous 50nm or more porous pore size is micro porous 2nm or less and 2-50nm. a micro -- zeolites, such as a natural aluminosilicate and a synthetic aluminosilicate, metallic phosphate, etc. are known by the porous porous body These are used as a reaction container of the alternative adsorption using the size of pore, configuration alternative catalytic reaction, and molecule size.

[0003] \*\* by which pore size is about 1.5nm at the maximum, and composition of a solid-state with a still bigger path cannot stick to a micro pore in the micro porous crystal reported -- in order to perform adsorption of a high compound and a reaction, it is an important technical problem As matter which has such a big pore, although silica gel, pillar-ized clay, etc. were known, in these, the distribution of pore size was large and control of pore size was a problem.

[0004] The composition of a meso porous silica which has the structure which the meso pore to which the path was equal arranged in the shape of [ of a bee ] a nest was developed by two methods different almost simultaneous in such a background. As [ indicate / by the 359th volume 710 pages of Nature / one side ] It is the matter called MCM-41 which are made to understand the alkoxide of silicon an added water part, and are compounded to the bottom of existence of a surfactant. another side Journal of Chemical Society Chemical As [ indicate / by 1993 volume 680 pages of Communications ] It is the matter called FSM-16 which are made to intercalate alkylammonium and are compounded between the layers of the money dynamite which is a kind of a stratified silicic acid. These both are considered that the aggregate of a surfactant serves as mold and structure control of a silica is performed. \*\* by which these matter does not go into the pore of a zeolite -- it is not only a material very useful as a catalyst over a high molecule, but the application to high-performance material, such as an optical material and electronic material, is considered

[0005] When applying the meso porous porous body which has such regular pore structure to high-performance material fields other than a catalyst, the technology of holding such material uniformly on a substrate becomes important. As a method of creating a uniform meso porous thin film on a substrate, it is Journalof, for example. Chemical Society Chemical There are a method by spin coat which is indicated by 1996-volume 1149 pages of Communications, a method by DIP coat which is indicated by the 389th volume 364 pages of Nature, a method of depositing a film on a solid-state front face which is indicated by the 379th volume 703 pages of Nature, etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were various troubles which are described below in the creation method of the meso structure thin film of these former. That is, in the case of a spin coat film etc., there is no directivity of the meso structure covering the whole film, and orientation of the pore cannot be carried out. Moreover, the substrate dependency of the film which is formed on the other hand in the case of the method of depositing the meso structure on a substrate is large, and it is restricted to a substrate with the order nature in atomic level like the cleavage plane of a mica or graphite, and formation of a film with directivity is in the state where the minute area the meso pore carried out [ area ] orientation also in this case exists disorderly, and cannot be controlling the stacking tendency of a meso pore over the whole substrate. And for application to such a functional element of the meso structure, this invention persons got the conclusion that the ED for controlling the orientation of meso pore highly was indispensable.

[0007] Therefore, the purpose of this invention is in the meso structure which has the completely new composition which enables expansion to the functional device of the meso structure which has meso pore, and the point of offering the silica meso structure, further. Moreover, other purposes of this invention are not based on the kind of substrate to form, but are to offer the meso structure in which tubular meso pore is carrying out orientation highly, and the method of manufacturing the silica meso structure further. Furthermore, other purposes of this invention are to offer the method of controlling the orientation of the meso pore of the meso structure suitably.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by the following this invention. That is, one mode of this invention is the meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face, and is the meso structure characterized by this meso pore carrying out orientation in the 1st parallel direction to the above-mentioned macromolecule front face.

[0009] Moreover, one another mode of this invention which can attain the above-mentioned purpose It is the silica meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face. The molecule of the high molecular compound which constitutes the macromolecule front face is carrying out orientation in the 1st parallel direction to the above-mentioned front face. And it has the surfactant micell structure of the shape of a rod which carried out orientation in the direction of orientation of the macromolecule chain formed on this macromolecule front face when the molecule of a surfactant was located in a line according to a chemical interaction in parallel with the direction of orientation of the macromolecule chain of the above-mentioned high molecular compound, and the direction which intersects perpendicularly. When a silica exists in the outside of this surfactant micell structure, the meso pore of the above-mentioned tubular is the silica meso structure characterized by carrying out orientation in the 1st direction of the above, and the direction which intersects perpendicularly mostly.

[0010] Moreover, one another mode of this invention which can attain the above-mentioned purpose is the meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face, and this meso pore is the meso structure which carries out orientation in the parallel predetermined direction, and is characterized by this predetermined direction being regulated by the direction of rubbing on the above-mentioned front face of a macromolecule to a macromolecule front face.

[0011] Moreover, one another mode of this invention which can attain the above-mentioned purpose is the meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face, and it is the meso structure which carries out orientation of this meso pore in the parallel predetermined direction to a macromolecule front face, and is characterized by this predetermined direction being regulated by the direction of orientation of the chain of the high molecular compound which constitutes the above-mentioned macromolecule front face. And as for the meso structure of each mode which was described above, very effective composition and bird clapper are expected in the expansion to a functional device.

[0012] Furthermore, one mode of this invention which can attain the above-mentioned purpose The above-mentioned front face where process; and (ii) orientation processing which prepare the macromolecule front face where tubular meso pore is the manufacture method of the meso structure which is carrying out orientation in the predetermined direction of [ within a field ], and (i) orientation processing was performed were performed, It is the manufacture method of the meso structure characterized by having the process which forms the meso structure in the macromolecule front face on which the alkoxide was understood an added water part where the liquid containing a surfactant and an alkoxide is contacted, and orientation processing was performed.

[0013] Moreover, one another mode of this invention which can attain the above-mentioned purpose It is the manufacture method of the silica meso structure which has the tubular meso pore arranged on the macromolecule front face. (i) According to the chemical interaction of the chain of process; which prepares the macromolecule front face as for which the chain of the high molecular compound which constitutes the above-mentioned macromolecule front face is carrying out orientation in the parallel predetermined direction to the macromolecule front face, and the (ii) above-mentioned high molecular compound, and a surfactant molecule, the molecule of a surfactant Make orientation carry out in the direction which intersects perpendicularly in the direction of orientation of this chain by making it rank with the chain of a high molecular compound, and parallel, and the rod-like surfactant micell structure where the silica exists in the outside is formed. It is the manufacture method of the silica meso structure characterized by having the process which forms the silica meso structure which has the meso pore which carried out orientation in the direction which the interior is filled up with a surfactant and intersects perpendicularly with the direction of orientation of the chain of a high molecular compound mostly.

[0014] Moreover, one another mode of this invention which can attain the above-mentioned purpose is the method of controlling the orientation of the tubular meso pore which the meso structure has, and is the orientation control method of the meso pore of the meso structure characterized by to have the process which can understand alkoxy silane towards desired an added water part, and closes it in it where the liquid containing the macromolecule front face by which rubbing processing was carried out, and a surfactant and alkoxy silane is contacted.

[0015] Moreover, one another mode of this invention which can attain the above-mentioned purpose is the method of controlling the orientation of the tubular meso pore which the meso structure has, and is the orientation control method of the meso pore of the meso structure characterized by having the process which understands alkoxy silane an added water part where the liquid containing the macromolecule front face as for which the chain of a high molecular compound is carrying out orientation towards desired, and a surfactant and alkoxy silane is contacted.

[0016] And according to each mode of the manufacture method of the above meso structures, and the orientation control method of the meso pore of the meso structure, the orientation of the meso pore considered to be very important when developing to the functional device of the meso structure is easily controllable.

[0017]

[Embodiments of the Invention] Next, the gestalt of desirable operation is mentioned and this invention is explained more to a detail. By the way, with the meso structure in this specification, the meso pore which it has includes not only a thing in the air but the thing of a state [ having held the aggregate of a surfactant etc. in meso pore ]. and the thing for which a surfactant is removed from this meso pore in the case of the meso structure containing the meso pore holding the surfactant etc., and the inside of meso pore is made hollow -- meso -- it becomes the porous meso structure

[0018] [Meso structure]

(a) of <1st embodiment (on poly membrane meso structure arrangement; rubbing processing)> drawing 1, and (b) -- the operative condition of each and this invention -- it is the outline perspective diagram of an example of the meso structure which starts like As for 11, as for a base material and 12, in drawing 1, a poly membrane and 14 are the meso structures arranged on the front face of a poly membrane 12. And this meso structure 14 has the tubular meso pore 13, as shown in drawing 1.

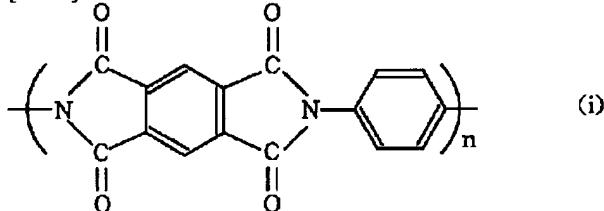
[0019] Drawing 1 (a) shows the composition in which the meso structure 14 is formed on the front face of a poly membrane 12 in the shape of an island on the front face of a poly membrane 12, and the surfactant etc. exists in the meso pore 13, and shows the composition by which the meso structure 14 existed in the front face of a poly membrane 12 by the shape of a film, the matter in the meso pore 13 was removed, and drawing 1 (b) was made the meso pore. These meso structures 14 shown in drawing 1 all have the tubular meso pore 13, and are carrying out orientation of the meso pore 13 in the parallel predetermined direction (the direction of arrow A in drawing 1) to the front face of a poly membrane 12. When realizing this composition, the surface state of the poly membrane 12 which this meso structure 14 touches is very important. For example, if alkoxy silane is hydrolyzed where the front face of the poly membrane 12 by which the surface state was controlled, and a surfactant and the liquid containing alkoxy silane are contacted, the meso pore 13 can form easily the meso structure which carried out orientation in the predetermined direction on the front face of a poly membrane 12, and the direction of orientation of the meso pore 13 of the meso structure 14 can be controlled. Hereafter, the control method of the surface state of a poly membrane and the method of forming the meso structure on this poly membrane are explained further.

[0020] Rubbing processing is mentioned as one example of the control method of the surface state of the <surface-state control method [ of a poly membrane ] (1)> poly membrane 12. If the meso structure is formed on the poly membrane which performed this rubbing processing, that meso pore carried out [ that ] orientation in the direction of rubbing will be obtained. For example, rubbing of the front face of the poly membrane formed on the predetermined base material is carried out in the direction predetermined with nylon, velvet, etc. Then, on a rubbing processing side, if alkoxy silane is made to specifically understand an added water part under coexistence of a surfactant under an acid condition according to a conventional method, the meso structure which has much tubular meso pores on a rubbing processing front face will be formed. And the tubular meso pore formed by doing in this way becomes what carried out orientation in the direction of rubbing of the front face of a poly membrane.

[0021] (The rubbing method and conditions) Neither the rubbing method nor especially its condition is limited, and can apply suitably the method and the conditions of being used for orientation processing of a liquid crystal compound etc. for example. If concrete conditions are mentioned as an example, nylon, velvet, etc. will be used as a textile for rubbing. So that the roller which twisted these textiles around the roller with a diameter of 24mm, and twisted this textile may sink in the poly membrane front face which should be processed about 0.4mm on the basis of the state of touching exactly. This roller can be stuffed into a poly membrane (henceforth the "amount of pushing"), this roller can be rotated by per minute 1000 rotation, and rubbing processing of the front face of a poly membrane can be carried out by on the other hand moving the stage in which the poly membrane is laid by per second 600mm. Moreover, 1 time is sufficient as this disposal, or the multiple-times loop of it may be carried out, and it may be performed.

[0022] (Poly membrane material) Although especially the material of the poly membrane by which the above rubbing processings are made is not limited, it is thought, for example that the material with which using as an orientation film of a liquid crystal compound in the field of liquid crystal is known can be suitably used also in this invention. Specifically For example, polyethylene [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-], Nylon 66 [-NHC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NHCOC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>CO-], Nylon 69 [-NHC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NHCOC<sub>7</sub>H<sub>14</sub>CO-], nylon 6 TPA [-NHC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NHCO-phi-CO-], A polybutylene terephthalate [-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OCO-phi-COO-], a polyethylene terephthalate [-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCO-phi-COO-], a polyimide (for example, refer to the following chemical formula (i)), polyester, parylene poly paraxylene, etc. are mentioned.

[0023]



[0024] (Base material) In the gestalt of operation shown in drawing 1, although the poly membrane by which surface treatment is carried out indicated as composition currently held at the base material, composition [ as / whose poly membrane itself this poly membrane does not necessarily need to be a thin film and is a base material ] is also the thing of the range of this invention.

Moreover, as a removal process of the surfactant in the meso pore of the meso structure formed on a poly membrane front face, although mentioned later, when adopting baking, it is desirable [ a poly membrane ] to form on the base material which ceases in baking. As such a base-material material, quartz glass, silicon, etc. are mentioned, for example. Moreover, what is necessary is just to set it to about 1-100nm, for example, although especially the thickness of the poly membrane formed on such a substrate is not limited.

[0025] The method of making it into the LB film which created the poly membrane by the Langmuir-BUROJETTO (LB) method as other methods of controlling suitably the surface state of the <surface-state control method [ of a poly membrane ] (2)> poly membrane 12 is mentioned. Hereafter, this mode is explained. LB film is a film formed by moving the monomolecular film developed on the water surface on the base material (it being hereafter called a substrate) of a tabular, and the film of a desired

number of layers can be formed by repeating membrane formation. Heat treatment etc. is performed to the LB film formed on the substrate besides the above-mentioned thing, and the single molecule built up film of the LB film derivative to which the chemical structure was changed, with accumulation structure maintained is also included by the LB film as used in the field of this mode.

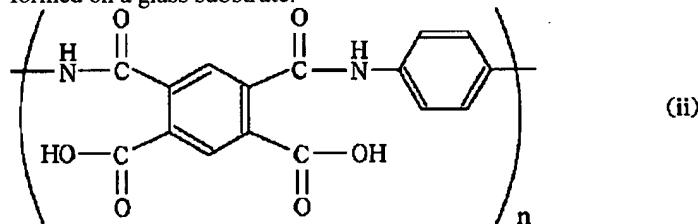
[0026] (The membrane formation method of LB film) In case LB film is formed on a substrate, the conventional common practice can be used. The membrane formation equipment of LB film general to drawing 2 was shown typically. In drawing 2, 21 is the tank which filled pure water 22. 23 is the fixed barrier and the non-illustrated surface pressure sensor is attached. The monomolecular layer 26 on the water surface is formed by the liquid which the target matter or the nature precursor of the specified substance dissolved being dropped on the water surface of the field between the movable barrier 24, and has the structure where surface pressure is impressed by movement of the movable barrier 24. While the movable barrier 24 forms a film to a substrate 25, the position is controlled by the surface pressure sensor so that fixed surface pressure is impressed. Pure water 22 is constituted by non-illustrated a water service installation and a drainage system so that an always pure thing may be supplied. The hollow is established in the tank 21 in part, a substrate 11 is held in this position, and it has structure which moves up and down at a fixed speed with non-illustrated advancing-side-by-side equipment. In case the substrate goes underwater, and when the film on the water surface can be pulled up, it is moved on a substrate.

[0027] Applying surface pressure to the monomolecular layer developed on the water surface in the substrate 11 using such equipment, the LB film formed on the substrate used in this mode makes both-way movement carry out in the direction of arrow B of drawing 2, for taking a substrate 11 underwater, forms one layer of monomolecular layers at a time on a substrate 11, and is obtained. The gestalt and property of this film are controllable by the surface pressure applied to a monomolecular layer, the traverse speed in the case of pushing/raising of a substrate, and the number of layers. Generally the surface pressure in the case of membrane formation is the value of number mN/m to number 10 mN/m, although the optimal conditions are determined from a surface-area-surface pressure curve. Moreover, generally traverse speed of a substrate is taken as a part for hundreds of part [ for several mm/- ], and mm/. Although the membrane formation method of LB film has a common method which was described above, the membrane formation method of LB film used for this invention can also use the method that it is not limited to this, for example, a flow of the water which is a sub phase is used.

[0028] Moreover, although there is especially no limitation also about the quality of the material of the substrate which makes a front face form LB film as mentioned above, it is desirable to use a stable thing to acid conditions. Specifically, quartz glass, ceramics, a resin, etc. are usable.

[0029] moreover, the LB film which consists of polymeric materials in order to perform formation of the silica meso structure thin film which the silica meso structure is deposited on it and has uniaxial orientation nature in the good state, although it is possible to use much material as a formation material of the LB film used in this mode -- \*\*\*\* -- things are desirable If it does in this way, it will become possible to form a silica meso structure thin film on the substrate which consists of various material. When the LB film of a polyimide is used especially, formation of the silica meso structure thin film which has good uniaxial orientation nature is attained.

[0030] Although the reason the meso pore of the meso structure formed on the LB film of a polyimide comes to have a stacking tendency is not clear, it thinks as follows. If the LB film which formed membranes on the glass substrate is calcinated for 30 minutes at 300 degrees C under nitrogen gas atmosphere as an example here using the polyamic acid shown in formation of LB film with the following chemical formula (ii), the polyimide film of the structure shown with said chemical formula (i) will be formed on a glass substrate.



[0031] And the orientation of the macromolecule chain in the inside of the polyimide film which did in this way and was formed on the glass substrate can be checked using a Fourier transform infrared absorptiometer (FT-IR). Actually, the same procedure as the above showed that the macromolecule chain of a polyimide was carrying out orientation in parallel with the substrate raising direction at the time of LB film membrane formation, when the thing in which polyimide LB film was formed on the silicon substrate of infrared light permeability was observed by FT-IR.

[0032] That is, when FT-IR spectrum is measured using polarization parallel to the raising direction, the absorption which belongs to the C-N stretching vibration observed by the 1370cm<sup>-1</sup> neighborhood which is the parallel oscillation mode, and the absorption which belongs to the C-C stretching vibration of the phenyl observed by the 1520cm<sup>-1</sup> neighborhood are strongly observed to a chain. On the other hand, when FT-IR spectrum is measured using polarization perpendicular to the raising direction, the absorption which belongs to the C=O stretching vibration which is the perpendicular oscillation mode, and which is observed by the 1725cm<sup>-1</sup> neighborhood is strongly observed to a chain.

[0033] And when alkoxy silane is hydrolyzed under existence of a surfactant and the meso structure is formed on a polyimide film so that the macromolecule chain of a polyimide as shown above may mention later to a substrate front face on the polyimide film which, on the other hand, carried out orientation (the direction of arrow C of drawing 3) to \*\* in parallel, a surfactant molecule

first produces the polyimide molecule which is carrying out orientation in parallel to substrate top 11 front face, and a chemical or physical interaction.

[0034] Specifically, as shown in drawing 3, to substrate 11 front face, the hydrophobic radical portion 31-1 of the surfactant molecule 31 which has the hydrophilic radical portion 31-2 and the hydrophobic radical portion 31-1 combines with the hydrophobic portion of the macromolecule chain 30 of each polyimide which is carrying out orientation to \*\* on the other hand chemically, and forms the rod-like micell structure 32 in parallel. And a silica (un-illustrating) exists in the circumference of this micell structure. The direction of orientation of the micell structure (un-illustrating) of the shape of a rod considered that the micell structure 32 formed in a poly membrane front face as mentioned above is formed one by one on it is substantially regulated by physical or chemical operation. Consequently, on a poly membrane, the micell structure of the shape of all rod carries out orientation in the direction (the direction of arrow D of drawing 3) which intersects perpendicularly with the direction of orientation of a polyimide molecule. The silica meso structure of the uniaxial orientation nature which has the meso pore containing a surfactant inside is considered to be formed in a polyimide film front face by this. And the rightness is supported by the experiment fact that the meso pore of the meso structure formed on the substrate is carrying out orientation of this reasoning in the substrate raising direction of orientation at the time of LB film formation, i.e., the direction of a polyimide molecule, and the direction which intersects perpendicularly.

[0035] As the meso structure of the <manufacture method of the meso structure> this invention was described above, it is easily obtained by forming the meso structure on it using the poly membrane by which rubbing processing is performed, or it considers as LB film, and the surface state is controlled. Hereafter, the manufacture method of the meso structure is explained taking the case of forming the silica meso structure.

[0036] (Manufacturing installation) As a reaction container used for formation of the meso structure, it is the thing of composition like drawing 4, for example. If the quality of the material of the reaction container 41 has the resistance over a chemical, especially an acid, there is especially no limitation, for example, it can use a thing like polypropylene or the poly fluoride ethylene ] system resins (tradename : Teflon etc.). In the reaction container 41, it is placed as shown in drawing 4, and as for the substrate 45 which has the poly membrane by which rubbing processing was carried out as described above, and LB film on a front face, the substrate electrode holder 43 of the acid-proof quality of the material is held using this. Although drawing 4 has shown the example which holds a substrate 45 horizontally, maintenance of a substrate 45 is not limited horizontally. In addition, in drawing 4, 42 is the lid formed with an acid-proof material, and 44 is the sealants (O ring etc.) for raising the sealing nature of a lid and a container 41.

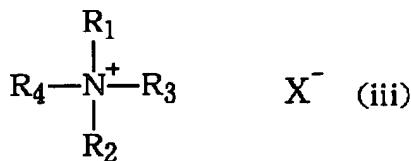
[0037] Moreover, although it is common to hold in the state where it was immersed into the solution 51 containing a surfactant and alkoxy silane as for the substrate as shown in drawing 5 (A), when the field of the side which has the poly membrane by which rubbing processing was carried out, and LB film is held so that a reaction solution may be touched as shown in drawing 5 (B), it can form the meso structure concerning this mode easily. In addition, even if a pressure is applied into a reaction, in order to make it not destroyed, you may put a reaction container into the airtight container of the rigid high quality of the material still like stainless steel.

[0038] As a solution used in case the silica meso structure is formed, acids, such as a hydrochloric acid, are mixed in the solution of a surfactant, and what mixed the alkoxide (alkoxy silane) of silicon like a tetramethoxy silane or a tetrapod ethoxy silane is mentioned to what was adjusted to less than [ pH=2 ] which is the isoelectric point of SiO<sub>2</sub>, for example. That is, an acidity side, near the isoelectric point, since especially the generating speed of precipitation of SiO<sub>2</sub> is small, that precipitation occurs momentarily does not arise after addition of an alkoxide like [ in the case of the reaction under basic conditions ].

[0039] (Base material) It is desirable to use the substrate to which orientation processing was beforehand performed as a base material by method which was described previously. Especially although there is especially no limitation in the quality of the material of the substrate which performs orientation processing, it is desirable to use a stable acid-proof material for the bottom of an acid condition which was described above. If it illustrates, quartz glass, ceramics, a resin, etc. are usable.

[0040] (Surfactant) As a surfactant used in the case of formation of the silica meso structure, it can choose suitably out of a cation nature surfactant like the 4th class alkyl ammonium salt, the surfactant which contains a polyethylene oxide as a hydrophilic group, a nonionic surfactant like an alkylamine, etc., for example. Moreover, what is necessary is just to decide the length of the surfactant molecule to be used according to the pore size of the target meso structure. Moreover, in order to enlarge the path of a surfactant micell, you may add an additive like a mesitylene. As an example of the 4th class alkylammonium as a surfactant, a thing as shown with the following chemical formula (iii) is used suitably, for example.

[0041]



(ここで、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、各々独立してメチル基またはエチル基であり、R<sub>4</sub>はC<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状アルキル基である。)

[0042] (Formation of the silica meso structure) As stated previously, the silica meso structure can be deposited on a substrate by using the reaction container of composition as shown in drawing 4 using what mixed acids, such as a hydrochloric acid, in the solution of a surfactant which was described above, and mixed the alkoxide (alkoxysilane) of silicon to what was adjusted to less than [ pH=2 ]. What is necessary is just to choose in an about [ room temperature -100 degree C ] temperature field, although there are especially no restrictions in the temperature at the time of making it deposit. Reaction time can form such the thin silica meso structure in several hours - about several months that time is short. The silica meso structure of this invention is easily obtained by carrying out the air drying of it in air, after pure water washes the silica meso structure which made it this appearance and was formed on the substrate.

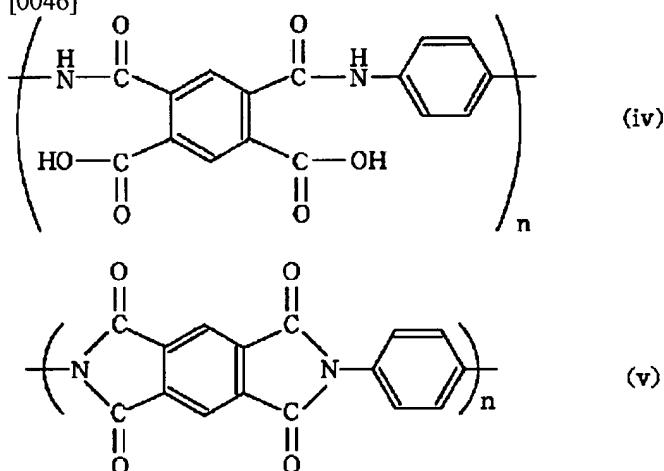
[0043] (Creation of the meso porous structure) The surfactant is got blocked in the interior of the meso pore in the silica meso structure obtained in this way, the inside of meso pore can be made hollow by removing this, and the meso porous structure can be created. What is necessary is just to choose the removal method of a surfactant suitably out of baking, extraction by the solvent, extraction by the fluid of the super-critical state, etc. For example, a surfactant can be completely removed from the meso structure among air, without destroying most meso structures by calcinating at 550 degrees C for 10 hours. Moreover, if meanses, such as solvent extraction, are used, although removal of 100% of surfactant is difficult, it can form the meso porous structure on the substrate of the quality of the material which cannot bear baking. Thus, as a use of the stacking-tendency meso porous silica obtained, the functional device which has the 1-dimensional conductivity which has a metal nano wire can be mentioned by introducing a metal atom and an organic-metal molecule into the interior of the pore, for example.

[0044] As explained above, according to this invention, the meso structure in which meso pore carried out uniaxial orientation can be formed on arbitrary substrates, and, moreover, it becomes possible to control the orientation of the meso pore in the meso structure. And it is expected by using these that expansion to the functional device of the meso structure is achieved.

[0045]

[Example] Hereafter, an example and the example of comparison are given and this invention is explained still in detail. (Example 1) this example is an example which created the stacking-tendency meso structure using the substrate which performed rubbing orientation processing to the polymer thin film. In this example, the quartz-glass substrate which washed with an acetone, isopropyl alcohol, and pure water, and cleaned the front face in the ozone generator was used. And the NMP solution of polyamic-acid A which has the structure shown to this substrate by the spin coat with the following chemical formula (iv) was applied with the spin coat, and the polyimide A which calcinates at 200 degrees C for 1 hour, and is shown with the following chemical formula (v) was formed.

[0046]



[0047] In this example, to the substrate which formed Polyimide A as mentioned above, rubbing processing was performed on condition that the following, and it used as a substrate.

(Rubbing conditions of Polyimide A)

- cloth quality-of-the-material: -- diameter of nylon roller: -- 24mm- pushing in -- :0.4mm, rotational frequency:1000rpm, stage speed:600 mm/s, and number-of-times of repeat: -- 2 times [0048] 2.82g of cetyl trimethylammonium chlorides was dissolved in 108ml pure water, and 48.1ml of hydrochloric acids was added 36%, and it stirred for 2 hours, and considered as the acidic solution of a surfactant. Tetrapod ethoxy silane (TEOS) 1.78ml is added to this solution, and it stirs for 2 minutes and 30 seconds, it puts in into the Teflon container of composition of having been shown in drawing 4 containing the substrate electrode holder with which the substrate which performed the above-mentioned rubbing processing is held, and the substrate was held in the solution prepared above. Final solution composition is a mole ratio and is H<sub>2</sub>O:HCl:cetyl trimethylammonium chloride:TEOS=100:7:0.11:0.10. This container was covered, and after putting into the airtight container of further the product made from stainless steel, it held in the oven kept at 80 degrees C. The holding time was made into two kinds, 2 hours and two weeks. After it took out from a container and pure water fully washed, in the room temperature, the air drying of the substrate contacted in the predetermined time reaction solution was carried out.

[0049] After making drawing 6 (plan) dry the substrate contacted in the reaction solution for 2 hours, the configuration observed under the microscope was shown typically. As shown in this drawing, on the substrate in which the orientation film which gave rubbing was formed, each particle was extended in the direction of rubbing (elongate), and was able to control the growth direction of the particle in complex by orientation restraining force of a substrate. The width of face of the direction of a minor axis of each particle shown by w in drawing 6 was 1-2 micrometers. It has checked that the meso structure of the almost same configuration was formed also in the substrate contacted in the reaction solution for two weeks on the other hand. Furthermore, as compared with the substrate contacted for 2 hours, many [ the number of the meso structures / and ] inclinations for the height of each particle to be high were observed.

[0050] The substrate in which the silica meso structure obtained above was formed was analyzed by X-ray diffraction analysis. Consequently, the strong diffraction peak which belongs to the field (100) of the hexagonal structure of 3.68nm of spacings was checked, and it was confirmed that this silica meso structure has hexagonal pore structure. Moreover, since a diffraction peak was not accepted in the field of a wide angle, it turns out that the silica which constitutes a wall is amorphous.

[0051] The substrate equipped with this silica meso structure was put into the muffle furnace, the temperature up was carried out to 550 degrees C by 1-degree-C programming rate for /, and it calcinated in air for 10 hours. As compared with baking before, the big difference was not accepted in the configuration on the front face of a substrate after baking. Furthermore, as a result of X-ray diffraction analysis of the silica meso structure after baking, the strong diffraction peak of 3.44nm of spacings was observed, and it was confirmed that hexagonal pore structure is held. After baking, the diffraction peak was not checked in a wide angle field, but it has checked that the silica of a wall was still amorphous. Moreover, it was confirmed that the organic substance component which already originates in a surfactant does not remain in the sample after this baking by analysis of an infrared absorption spectrum etc.

[0052] When the silica meso structure before and behind baking was cut at right angles to the direction of rubbing using the focal flume-on beam (FIB) and transmission-electron-microscope observation of a cross section was performed, in any case, the pore of hexagonal structure was checked by the cross section, and it was checked that the meso pore is carrying out orientation in the direction of rubbing. The \*\* type view at the time of observing the cross section of the silica meso structure from rubbing to drawing 9 is shown.

[0053] By baking, the adhesion to the substrate of a meso porous silica particle improved greatly, and after baking, when a front face was strongly rubbed with cloth etc., ablation etc. did not take place. It is thought that this is because the quartz substrate of a ground and the meso porous silica layer formed the partial combination by dehydration condensation of a silanol. Moreover, in this example, when it held instead of holding a substrate in a solution so that the field which performed orientation processing might be contacted on a solution front face, it turns out that the silica meso structure of the same structure can be created also in this case.

[0054] (Example 1 of comparison) After forming a polyimide A orientation film as a substrate in the pure quartz-glass substrate in which the orientation film is not formed, and the same procedure as an example 1, two kinds of quartz substrates which did not perform rubbing processing were used. And it is made to hold in the same reaction solution as what used these substrates in the example 1, and it reached and was made to react for two weeks on the 80-degree C same conditions as an example 1 for 2 hours. After it took out from a container and pure water fully washed, in the room temperature, the air drying of the substrate contacted in predetermined time and the reaction solution was carried out.

[0055] The configuration observed under the microscope of the meso structure formed on the quartz-glass substrate which does not have the polyimide film after contacting drawing 7 in a reaction solution for two weeks was shown typically. As shown in this drawing, it had become the structure in which the particle 71 of the shape of a disk with a particle size of about 1 micrometer covered all substrates. Moreover, the result of X-ray diffraction analysis of this film was almost the same as the result related with the film formed on the substrate in which the polymer which performed rubbing processing was formed. Therefore, although the meso structure deposited on the substrate front face, it turns out that the thin film which carried out orientation is not formed.

[0056] Moreover, fundamentally, although the configuration of the meso structure at the time of forming the meso structure on the polyimide film which did not perform rubbing processing was the same as the configuration observed on the quartz-glass substrate which does not form the polyimide film, its density of a particle was a little low. It has checked that the orientation of the meso structure on a substrate as typically shown in drawing 6 attained in the example 1 from this was given by rubbing processing.

[0057] (Example 2) this example is an example which removed the surfactant and created the meso porous silica by solvent extraction from the silica meso structure formed on the substrate. In this example, after forming Polyimide A like an example 1, the silica meso structure was created in the solution of the same composition as an example 1, and the same procedure using the quartz-glass substrate which performed rubbing processing. When this silica meso structure was immersed into ethanol and extraction was tried at 70 degrees C for 24 hours, 90% or more of surfactant was once removed from the compounded silica meso structure by extraction. By the sample which repeated the same extract operation twice and performed it, 95% or more of surfactant was removable. And the meso porous silica was obtained by drying the thin film after extraction and removing ethanol.

[0058] Although the way used for this example solvent extraction removes a surfactant micell is difficult, it is effective as a method excluding a surfactant from the silica meso complex thin film formed on a substrate like a resin weak to heat treatment in an oxidizing atmosphere. [ of removing a surfactant completely ] Moreover, when a surfactant is removed from meso pore using this method, as compared with removal from the meso pore of the surfactant using baking in an example 1, it turns out that it is effective in the ability to maintain the amount of the silanol group in the created meso porous silica at a high level.

[0059] (Example 3) this example is an example which removed the surfactant and created the meso porous silica by extraction using the fluid of the super-critical state from the silica meso structure formed on the substrate. After forming Polyimide A like an example 1, the silica meso structure was created in the solution of the same composition as an example 1, and the same procedure using the quartz-glass substrate which gave rubbing.

[0060] This meso structure was immersed into ethanol and the liquid phase in the structure was completely replaced by ethanol. In this case, as the example 2 described, a surfactant is eluted in ethanol. Then, the silica meso structure was put in into the super-criticality dryer of composition as shown in drawing 8, and the organic substance was extracted by the super-critical condition of 31 degrees C and 72.8 atmospheric pressure, using a carbon dioxide as a fluid. It was checked that the organic substance was hardly able to remain in the meso porous silica after making it dry under [ of this ] a super-critical condition, but the surfactant had been removed nearly completely by analysis of an infrared absorption spectrum etc.

[0061] The method used by this example can remove a surfactant more completely in low temperature, although equipment more complicated than the method stated in the example 2 is needed. Moreover, a meso porous silica can be obtained in the dryness using the fluid of the super-critical state, without completely destroying meso structure, since stress generated at the time of dryness can be made into zero. Moreover, it is effective in the ability to maintain the amount of the silanol group in the created meso porous silica at a high level as compared with the removal method of the surfactant in the meso pore by baking drawing 8 -- setting -- 81 -- CO<sub>2</sub> bomb and 82 -- a chiller and 83 -- a pump and 84 -- in a heater and 87, separator and 88 show a gas meter and 89 shows [ a pre-heater and 85 / an extractor and 86 ] a bulb

[0062] (Example 4) After this example forms polyimide LB film in the same quartz-glass substrate front face with having used in the example 1 first and creates the silica meso structure on this substrate, it is an example which removed the aggregate of a surfactant agent from this silica meso structure by baking, and made meso pore hollow further.

[0063] First, polyimide LB film is formed in a quartz-glass substrate front face as follows. The polyamic acid shown with the same aforementioned chemical formula (iv) as what was used in the example 1, and N and N-dimethyl hexadecyl amine were mixed by the mole ratio of 1:2, and N [ of a polyamic acid ] and N-dimethyl hexadecyl amine salt was produced. Next, it dissolved in N and N-dimethylacetamide, this was made into the solution of 0.5mM(s), and it was dropped on the water surface of the LB film membrane formation equipment which kept this solution at 20 degrees C. And the monomolecular film formed on the water surface was moved on the substrate at the DIP speed of 5.4 mm/min, impressing the fixed surface pressure of 30 mN/m. What performed canal processing to the quartz-glass substrate which washed with an acetone, isopropyl alcohol, and pure water, and cleaned the front face in the ozone generator was used for the substrate.

[0064] On such a quartz-glass substrate, after forming the polyamic-acid alkylamine salt LB film of 30 layers on condition that the above, the LB film of the polyimide of the structure which calcinates for 30 minutes at 300 degrees C under a nitrogen gas flow, and is shown with the aforementioned chemical formula (v) was formed. In this case, imide-izing by the dehydration ring closure of the polyamic acid to produce and desorption of an alkylamine were checked by the infrared absorption spectrum. Furthermore, it checked carrying out orientation in the direction where the principal chain of a polyimide molecule is parallel to the move direction of the substrate at the time of membrane formation of LB film by FT-IR.

[0065] Next, the silica meso structure was formed in the following procedure on it using the quartz-glass substrate in which the LB film of the polyimide obtained above was formed. First, 2.82g of cetyl trimethylammonium chlorides was dissolved in 108ml pure water, and 48.1ml of hydrochloric acids was added 36%, it stirred for 2 hours, and the acidic solution of a surfactant was produced. Next, after adding tetrapod ethoxy silane (TEOS) 1.78ml in this solution and stirring for 2 minutes and 30 seconds in it, it puts in into the reaction container made from the Teflon of composition of having been shown at drawing 4 containing the substrate electrode holder holding the above-mentioned substrate, and was made to be held where a substrate is immersed into a reaction solution. The substrate was made to hold at this time, so that the field in which LB film is formed may become downward (refer to drawing 5 (a)). Final composition of the reaction solution used in this example was a mole ratio, and was H<sub>2</sub>O:HCl:cetyl trimethylammonium chloride:TEOS=100:7:0.11:0.10. This container was covered, and further, after putting this container into the airtight container made from stainless steel, it held in the oven kept at 80 degrees C. The holding time was made into 2 hours and two weeks. Furthermore, after it took out from a container and pure water fully washed, in the room temperature, the air drying of the substrate contacted in the predetermined time reaction solution was carried out.

[0066] After making drawing 10 dry the substrate contacted in the reaction solution for 2 hours, the flat-surface configuration at the time of observing under a microscope was shown typically. As shown in drawing 10, each particle was extended by 1 shaft

orientations and the silica meso structure on the substrate in which the LB film of a polyimide was formed was able to control the growth direction of a particle by orientation restraining force on the front face of a substrate. The width of face of each particle shown by w in drawing 10 was 1-2 micrometers. Extension of a silica meso structure particle and the direction of orientation were directions which intersect perpendicularly to the move direction of the substrate at the time of LB film membrane formation.

[0067] Furthermore, when the observation same also about the substrate contacted in the reaction solution over two weeks as the above was performed, formation of the silica meso structure too extended by 1 shaft orientations similarly was checked.

Furthermore, there were many meso structures as compared with what performed the reaction of 2 hours, and the height of the meso structure was also high. Moreover, it analyzed by X-ray diffraction analysis about this silica meso structure. Consequently, the strong diffraction peak which belongs to the field (100) of the hexagonal structure of 3.74nm of spacings was checked, and it was confirmed that this thin film has hexagonal pore structure. Moreover, since a diffraction peak was not accepted in the field of a wide angle, it turns out that the silica which constitutes a wall is amorphous.

[0068] Next, baking removed the surfactant from the silica meso structure as follows, and the meso porous silica was formed. The substrate in which the silica meso structure obtained above was formed was put into the muffle furnace, the temperature up was carried out to 550 degrees C by 1-degree-C programming rate for 1, and it calcinated in air for 10 hours. As compared with baking before, the big difference was not accepted in the configuration on the front face of a substrate after baking. Furthermore, as a result of X-ray diffraction analysis of the silica meso structure after baking, the strong diffraction peak of 3.46nm of spacings was observed, and it was confirmed that hexagonal pore structure is held. After baking, the diffraction peak was not checked in a wide angle field, but it has checked that the silica of a wall was still amorphous. Moreover, it was confirmed that the organic substance component which already originates in a surfactant does not remain in the sample after this baking by analysis of an infrared absorption spectrum etc.

[0069] When the silica meso structure and the meso porous silica before and behind baking were cut using the focal flume-on beam (FIB) in parallel with the move direction of the substrate at the time of LB film membrane formation and observation using the transmission electron microscope (transverse electromagnetic) of a cross section was performed, in any case, the pore of hexagonal structure was checked by the cross section, and it has checked that the meso pore was carrying out orientation in the rectangular direction to the move direction of the substrate at the time of LB film membrane formation. The \*\* type view of the transverse-electromagnetic image of a substrate cross section in which the silica meso structure which has the meso pore observed from the direction which intersects perpendicularly with drawing 11 to the move direction of the substrate at the time of LB film membrane formation was shown. By the above-mentioned baking, the adhesion to the substrate of a meso porous silica particle improved greatly, and when the near substrate front face in which the meso porous silica is formed was strongly ground against cloth etc. after baking, ablation of this film etc. did not take place. I think that the quartz glass of a ground and the meso porous silica formed on it depend this on having formed a partial combination according to dehydration condensation of a silanol. In addition, in this example, when it held instead of holding in the state where the substrate was made immersed into a reaction solution so that the field where LB film was formed may be contacted on a reaction solution front face (refer to drawing 5 (B)), the silica meso structure and the meso porous silica of the same structure were able to be created with having described above.

[0070] (Example 5) this example is an example which removed the surfactant and created the meso porous silica by solvent extraction from the silica meso structure formed on the substrate. First, the silica meso structure of uniaxial orientation nature was created on the substrate in the same reaction solution of composition as an example 4, and the same procedure using the quartz-glass substrate which formed the LB film of the polyimide A of 30 layers in the same procedure as an example 4. Next, when this silica meso structure was immersed into ethanol and extraction was tried at 70 degrees C for 24 hours, 90% or more of surfactant was once removed from the compounded silica meso structure by extraction. By the sample which repeated the same extract operation twice and performed it, 95% or more of surfactant was removable. The meso porous silica was obtained by drying the thin film after extraction and removing ethanol.

[0071] It is effective as a method excluding a surfactant from the silica meso structure formed by the solvent extraction used for this example on the substrate which becomes heat treatment in an oxidizing atmosphere from material like a weak resin although the method of removing a surfactant micell from the silica meso structure is difficult for removing a surfactant completely. Moreover, it is effective in the ability to maintain the amount of the silanol group in the created meso porous silica at a high level as compared with the removal method of the surfactant by baking performed in the example 4.

[0072] (Example 6) this example is an example which removed the surfactant and created the meso porous silica by extraction using the fluid of the super-critical state from the silica meso structure formed on the substrate. First, the silica meso structure of uniaxial orientation nature was created on the substrate in the same reaction solution of composition as an example 4, and the same procedure using the quartz-glass substrate which formed the LB film of the polyimide A of 30 layers in the same procedure as an example 4.

[0073] Next, this silica meso structure is immersed into ethanol, and the liquid phase in a structure thin film is completely replaced by ethanol. In this case, as the example 2 described, a surfactant is eluted in ethanol. Then, the silica meso structure sample was paid into the super-criticality dryer of composition like drawing 8, and the organic substance was extracted by the super-critical condition of 31 degrees C and 72.8 atmospheric pressure, using a carbon dioxide as a fluid. Consequently, it was checked that the organic substance was hardly able to remain in the meso porous silica after making it dry under a super-critical condition, but the surfactant had been removed nearly completely by analysis of an infrared absorption spectrum etc.

[0074] The method used by this example is a method that a surfactant can be removed more completely, in low temperature,

although equipment more complicated than the method stated in the example 5 is needed. Also in the case of this method, as compared with removal of the surfactant by baking performed in the example 4, there is an effect that the amount of the silanol group in the created meso porous silica can be maintained at a high level. Furthermore, a meso porous silica can be obtained in the dryness using the fluid of the super-critical state, without completely destroying the silica meso structure, since stress generated at the time of dryness can be set to 0.

[0075]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the meso structure which has the completely new composition which enables expansion to the functional device of the meso structure which has meso pore, and also the silica meso structure are offered. Moreover, according to this invention, it is not based on the kind of substrate to form, but the manufacture method of the meso structure in which tubular meso pore is carrying out orientation highly, and the meso structure from which the silica meso structure is obtained further easily is offered. Furthermore, according to this invention, the orientation control method of the meso pore which controls the orientation of the meso pore of the meso structure suitably is offered.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-58812

(P2001-58812A)

(43)公開日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(51)Int.Cl.  
C01B 33/12  
C08J 7/12

識別記号

F I  
C01B 33/12  
C08J 7/12

テマコード(参考)  
C 4F 073  
Z 4G 072

審査請求 未請求 請求項の数54 OL (全15頁)

(21)出願番号 特願2000-5813(P2000-5813)  
(22)出願日 平成12年1月6日(2000.1.6)  
(31)優先権主張番号 特願平11-1860  
(32)優先日 平成11年1月7日(1999.1.7)  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(31)優先権主張番号 特願平11-172677  
(32)優先日 平成11年6月18日(1999.6.18)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72)発明者 黒田一幸  
東京都新宿区大久保3丁目4番1号  
(72)発明者 宮田浩克  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74)代理人 100077698  
弁理士 吉田勝広(外1名)

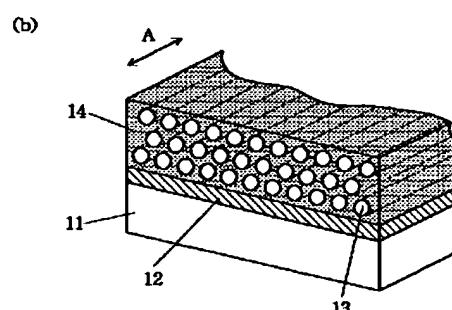
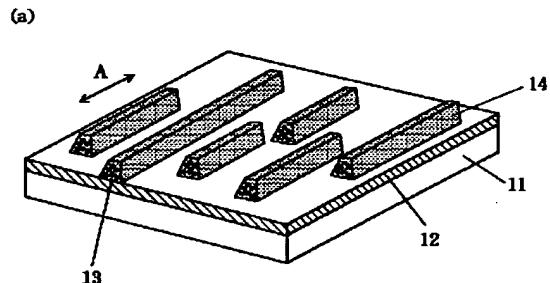
最終頁に続く

(54)【発明の名称】メソ構造体、シリカメソ構造体、メソ構造体の製造方法、シリカメソ構造体の製造方法及びメソ細孔の配向制御方法

(57)【要約】

【課題】機能素子への展開に有用なメソ構造体、更には、シリカメソ構造体、及びこれらの製造方法、メソ構造体のメソ細孔の配向を適宜に制御する方法の提供。

【解決手段】高分子表面に配置されている管状のメソ細孔を有するメソ構造体であって、該メソ細孔が上記高分子表面に対して平行な第1の方向に配向していることを特徴とするメソ構造体、シリカメソ構造体、メソ構造体の製造方法、シリカメソ構造体の製造方法及びメソ細孔の配向制御方法。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子表面に配置されている管状のメソ細孔を有するメソ構造体であって、該メソ細孔が上記高分子表面に対して平行な第1の方向に配向していることを特徴とするメソ構造体。

【請求項2】 ケイ素が含まれている請求項1に記載のメソ構造体。

【請求項3】 高分子表面を構成している高分子化合物の分子が、高分子表面内の第2の方向に配向している請求項1又は2に記載のメソ構造体。

【請求項4】 第2の方向が、請求項1に記載の第1の方向と異なる請求項3に記載のメソ構造体。

【請求項5】 第1の方向と該第2の方向とがほぼ直交する請求項4に記載のメソ構造体。

【請求項6】 高分子表面が、ラングミュアープロジェット膜からなる請求項3に記載のメソ構造体。

【請求項7】 高分子表面が、所定の方向にラビングされた表面である請求項1に記載のメソ構造体。

【請求項8】 所定の方向が、請求項1に記載の第1の方向と同じ方向である請求項7に記載のメソ構造体。

【請求項9】 高分子が、ポリエチレン、ナイロン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリイミド及びパリレンポリバラキシリレンから選ばれる少なくとも1つを含んで構成されている請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のメソ構造体。

【請求項10】 高分子が、ポリイミドを含む請求項9に記載のメソ構造体。

【請求項11】 高分子表面が基材に支持された高分子膜からなり、且つ、メソ構造体は、該高分子膜の該基材と接している面とは反対側の面上に配置されている請求項1～請求項10のいずれか1項に記載のメソ構造体。

【請求項12】 基材が、ガラスである請求項11に記載のメソ構造体。

【請求項13】 高分子表面上に配置されている管状のメソ細孔を有するシリカメソ構造体であって、高分子表面を構成している高分子化合物の分子が上記表面に対して平行な第1の方向に配向しており、且つ、該高分子表面上に、化学的相互作用によって界面活性剤の分子が上記高分子化合物の高分子鎖の配向方向に平行に並ぶことにより形成された高分子鎖の配向方向と直交する方向に配向したロッド状の界面活性剤ミセル構造を有し、且つ、該界面活性剤ミセル構造の外側にシリカが存在することにより、上記管状のメソ細孔が上記第1の方向とほぼ直交する方向に配向していることを特徴とするシリカメソ構造体。

【請求項14】 界面活性剤が、カチオン性界面活性剤若しくはノニオン性界面活性剤である請求項13に記載のシリカメソ構造体。

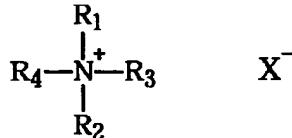
【請求項15】 カチオン性界面活性剤が、4級アルキ

10

2

ルアンモニウム塩である請求項14に記載のシリカメソ構造体。

【請求項16】 4級アルキルアンモニウム塩が、下記構造式で示されるものである請求項15に記載のシリカメソ構造体。



(上記式中、 $\text{R}_1$ ～ $\text{R}_3$ は、各々独立してメチル基またはエチル基であり、 $\text{R}_4$ は $\text{C}_{10}$ ～ $\text{C}_{18}$ の直鎖状アルキル基である。)

【請求項17】 構造式中の $\text{R}_4$ が、 $\text{C}_{12}$ ～ $\text{C}_{16}$ の直鎖状アルキル基である請求項16に記載のシリカメソ構造体。

【請求項18】 ノニオン性界面活性剤が、アルキルアミン又はポリエチレンオキシドを親水基として含む界面活性剤である請求項14に記載のシリカメソ構造体。

【請求項19】 高分子表面がラングミュアープロジェット膜からなる請求項13に記載のシリカメソ構造体。

【請求項20】 高分子化合物が、ポリエチレン、ナイロン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリイミド及びパリレンポリバラキシリレンから選ばれる少なくとも1つである請求項13に記載のシリカメソ構造体。

【請求項21】 高分子化合物が、ポリイミドである請求項20に記載のシリカメソ構造体。

【請求項22】 メソ細孔が中空である請求項13に記載のシリカメソ構造体。

【請求項23】 高分子表面が基材に支持された高分子膜からなり、該基材が酸化ケイ素を含む請求項13に記載のシリカメソ構造体。

【請求項24】 管状のメソ細孔が面内の所定の方向に配向しているメソ構造体の製造方法であって、(i)配向処理が施された高分子表面を用意する工程；及び(ii)

40 配向処理が施された上記表面と、界面活性剤とアルコキシドとを含む液体とを接触させた状態でアルコキシドを加水分解し、配向処理が施された高分子表面にメソ構造体を形成する工程、を有することを特徴とするメソ構造体の製造方法。

【請求項25】 工程(i)が、高分子表面を所定の方向にラビングする過程を含む請求項24に記載のメソ構造体の製造方法。

【請求項26】 工程(i)が、表面にラングミュアープロジェット膜が露出している高分子表面を用意する過程を含む請求項24に記載のメソ構造体の製造方法。

【請求項27】 高分子表面を液体中に浸漬することに

50

よって配向処理が施された高分子表面と液体とを接觸せしめる請求項24～26のいずれか1項に記載のメソ構造体の製造方法。

【請求項28】 高分子が、ポリエチレン、ナイロン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリイミド及びパリレンポリパラキシリレンから選ばれる少なくとも1つを含んで構成されている請求項24～27のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項29】 高分子が、ポリイミドを含む請求項28に記載のメソ構造体の製造方法。 10

【請求項30】 更に、メソ細孔内の界面活性剤を除去し、該メソ細孔を中空とする工程を有する請求項24に記載のメソ構造体の製造方法。

【請求項31】 界面活性剤を除去する工程が、請求項24に記載の工程(ii)で得られたメソ構造体を焼成する過程を含む請求項30に記載のメソ構造体の製造方法。

【請求項32】 界面活性剤を除去する工程が、請求項24に記載の工程(ii)で得られたメソ構造体から該界面活性剤を溶剤抽出する過程を含む請求項30に記載のメソ構造体の製造方法。

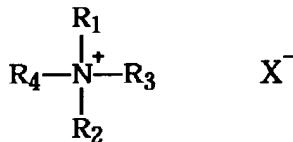
【請求項33】 界面活性剤を除去する工程が、請求項24に記載の工程(ii)で得られたメソ構造体から超臨界状態の流体を用いて除去する過程を含む請求項30に記載のメソ構造体の製造方法。

【請求項34】 高分子表面上に配置されている管状のメソ細孔を有するシリカメソ構造体の製造方法であって、(i)上記高分子表面を構成する高分子化合物の分子鎖が高分子表面に対して平行な所定の方向に配向している高分子表面を用意する工程；及び(ii)上記高分子化合物の分子鎖と界面活性剤分子との化学的相互作用によって、界面活性剤の分子を、高分子化合物の分子鎖と平行に並ばせることによって該分子鎖の配向方向に直交する方向に配向させ、その外側にシリカが存在しているロッド状の界面活性剤ミセル構造を形成して、内部に界面活性剤が充填され、且つ、高分子化合物の分子鎖の配向方向とほぼ直交する方向に配向したメソ細孔を有するシリカメソ構造体を形成する工程、を有することを特徴とするシリカメソ構造体の製造方法。 20

【請求項35】 界面活性剤が、カチオン性界面活性剤若しくはノニオン性界面活性剤である請求項34に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項36】 カチオン性界面活性剤が、4級アルキルアンモニウム塩である請求項35に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項37】 4級アルキルアンモニウム塩が、下記構造式で示されるものである請求項36に記載のシリカメソ構造体の製造方法。



(上記式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、各々独立してメチル基またはエチル基であり、R<sub>4</sub>はC<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>の直鎖状アルキル基である。)

【請求項38】 構造式中のR<sub>4</sub>が、C<sub>12</sub>～C<sub>16</sub>の直鎖状アルキル基である請求項37に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項39】 ノニオン性界面活性剤が、アルキルアミン又はポリエチレンオキシドを親水基として含む界面活性剤である請求項35に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項40】 工程(i)が、高分子化合物のラングミュアーブロジェット膜からなる表面を所定の基体上に形成する過程を含む請求項34に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項41】 高分子化合物が、ポリエチレン、ナイロン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリイミド及びパリレンポリパラキシリレンから選ばれる少なくとも1つである請求項34～40のいずれか1項に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項42】 高分子化合物が、ポリイミドである請求項41に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項43】 工程(ii)が、高分子表面と、界面活性剤とアルコキシランとを含む液体とを接觸させた状態でアルコキシランを加水分解する過程を含む請求項34に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項44】 更に、メソ細孔内の界面活性剤を除去する過程を有する請求項34に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項45】 界面活性剤を除去する工程が、請求項34に記載の工程(ii)で得られたシリカメソ構造体を焼成する過程を含む請求項44に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項46】 界面活性剤を除去する工程が、請求項34に記載の工程(ii)で得られたメソ構造体から該界面活性剤を溶剤抽出する過程を含む請求項44に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項47】 界面活性剤を除去する工程が、請求項34に記載の工程(ii)で得られたメソ構造体から超臨界状態の流体を用いて除去する過程を含む請求項44に記載のシリカメソ構造体の製造方法。

【請求項48】 高分子表面に配置されている管状のメソ細孔を有するメソ構造体であって、該メソ細孔は、高

分子表面に対して平行な所定の方向に配向し、且つ、該所定の方向は、上記高分子表面のラビング方向によって規制されていることを特徴とするメソ構造体。

【請求項49】 ラビング方向と所定の方向とが同一である請求項48に記載のメソ構造体。

【請求項50】 高分子表面に配置されている管状のメソ細孔を有するメソ構造体であって、該メソ細孔は、高分子表面に対して平行な所定の方向に配向し、該所定の方向は、上記高分子表面を構成する高分子化合物の分子鎖の配向方向によって規制されていることを特徴とするメソ構造体。

【請求項51】 分子鎖の配向方向と所定の方向とが異なる請求項50に記載のメソ構造体。

【請求項52】 分子鎖の配向方向と所定の方向とが直交する関係にある請求項51に記載のメソ構造体。

【請求項53】 メソ構造体が有する管状のメソ細孔の配向を制御する方法であって、所望の方向にラビング処理された高分子表面と、界面活性剤とアルコキシランとを含む液体とを接触させた状態でアルコキシランを加水分解せしめる工程を有することを特徴とするメソ構造体のメソ細孔の配向制御方法。

【請求項54】 メソ構造体が有する管状のメソ細孔の配向を制御する方法であって、所望の方向に高分子化合物の分子鎖が配向している高分子表面と、界面活性剤とアルコキシランとを含む液体とを接触させた状態でアルコキシランを加水分解する工程を有することを特徴とするメソ構造体のメソ細孔の配向制御方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒や吸着剤等に用いられる無機酸化物多孔体の応用に関するもので、より詳しくは、メソ細孔の配向が制御されたメソ構造体及びその製造方法に関するもの。

##### 【0002】

【従来の技術】多孔質材料は、吸着、分離等様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が2 nm以下のマイクロポーラス、2~50 nmのメソポーラス、50 nm以上のマクロポーラスに分類される。マイクロポーラスな多孔体には、天然のアルミニウムケイ酸塩、合成アルミニウムケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器として利用されている。

【0003】報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で1.5 nm程度であり、更に径の大きな固体の合成は、マイクロポアには吸着できない様な嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重要な課題である。この様な大きなポアを有する物質として、シリカゲル、ビラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては、細孔径の分布が広く、細孔径の制御が

問題であった。

【0004】この様な背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。一方は、Nature第359巻710ページに記載されている様な、界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、Journal of Chemical Society Chemical Communicationsの1993巻680ページに記載されている様な、層状ケイ酸の一一種であるカネマイトの層間に、アルキルアンモニウムをインタークレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。この両者ともに、界面活性剤の集合体が錠型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。これらの物質は、ゼオライトのポアに入らない様な嵩高い分子に対する触媒として非常に有用な材料であるだけでなく、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用も考えられている。

【0005】この様な規則的な細孔構造を有するメソポーラス多孔体を、触媒以外の機能性材料分野に応用する場合、これらの材料を基板上に均一に保持する技術が重要となる。基板上に均一なメソポーラス薄膜を作成する方法としては、例えば、Journal of Chemical Society Chemical Communicationsの1996巻1149ページに記載されている様な、スピンドルによる方法、Nature第389巻364ページに記載されている様なディップコートによる方法、Nature第379巻703ページに記載されている様な固体表面に膜を析出させる方法等がある。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら従来のメソ構造体薄膜の作成方法には、以下に述べる様な種々の問題点があった。即ち、スピンドルによる方法の場合は膜全体にわたってのメソ構造体の方向性がなく、ポアを配向させることができない。又、一方、メソ構造体を基板上に析出させる方法の場合には形成される膜の基板依存性が大きく、方向性を持った膜の形成は、雲母やグラファイトのへき開面の様な原子レベルでの秩序性のある基板に限られており、この場合にも、メソポアが配向した微小なエリアが無秩序に存在している状態であり、基板全体にわたりメソポアの配向性が制御できているものではない。そして、この様なメソ構造体の機能性素子への応用には、メソ細孔の配向を高度に制御する為の技術開発が必要であるとの結論を本発明者らは得た。

【0007】従って、本発明の目的は、メソ細孔を有するメソ構造体の機能素子への展開を可能とする全く新規な構成を有するメソ構造体、更には、シリカメソ構造体を提供する点にある。又、本発明の他の目的は、形成する基板の種類によらず、管状のメソ細孔が高度に配向しているメソ構造体、更には、シリカメソ構造体を製造す

る方法を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、メソ構造体のメソ細孔の配向を適宜に制御する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明の一態様は、高分子表面に配置されている管状のメソ細孔を有するメソ構造体であって、該メソ細孔が上記高分子表面に対して平行な第1の方向に配向していることを特徴とするメソ構造体である。

【0009】又、上記の目的を達成することのできる本発明の別の態様は、高分子表面上に配置されている管状のメソ細孔を有するシリカメソ構造体であって、高分子表面を構成している高分子化合物の分子が上記表面に対して平行な第1の方向に配向しており、且つ、該高分子表面上に、化学的相互作用によって界面活性剤の分子が上記高分子化合物の高分子鎖の配向方向に平行に並ぶことにより形成された高分子鎖の配向方向と直交する方向に配向したロッド状の界面活性剤ミセル構造を有し、且つ、該界面活性剤ミセル構造の外側にシリカが存在することにより、上記管状のメソ細孔が上記第1の方向とほぼ直交する方向に配向していることを特徴とするシリカメソ構造体である。

【0010】又、上記の目的を達成することのできる本発明の別の態様は、高分子表面に配置されている管状のメソ細孔を有するメソ構造体であって、該メソ細孔は、高分子表面に対して平行な所定の方向に配向し、且つ、該所定の方向は、上記高分子表面のラビング方向によって規制されていることを特徴とするメソ構造体である。

【0011】又、上記の目的を達成することのできる本発明の別の態様は、高分子表面に配置されている管状のメソ細孔を有するメソ構造体であって、該メソ細孔は、高分子表面に対して平行な所定の方向に配向し、該所定の方向は、上記高分子表面を構成する高分子化合物の分子鎖の配向方向によって規制されていることを特徴とするメソ構造体である。そして、上記した様な各態様のメソ構造体は、機能素子への展開にあたって極めて有効な構成となることが期待される。

【0012】更に、上記の目的を達成することのできる本発明の一態様は、管状のメソ細孔が面内の所定の方向に配向しているメソ構造体の製造方法であって、(i) 配向処理が施された高分子表面を用意する工程；及び(ii) 配向処理が施された上記表面と、界面活性剤とアルコキシドとを含む液体とを接触させた状態でアルコキシドを加水分解し、配向処理が施された高分子表面にメソ構造体を形成する工程を有することを特徴とするメソ構造体の製造方法である。

【0013】又、上記の目的を達成することのできる本発明の別の態様は、高分子表面上に配置されている管

状のメソ細孔を有するシリカメソ構造体の製造方法であって、(i) 上記高分子表面を構成する高分子化合物の分子鎖が高分子表面に対して平行な所定の方向に配向している高分子表面を用意する工程；及び(ii) 上記高分子化合物の分子鎖と界面活性剤分子との化学的相互作用によって、界面活性剤の分子を、高分子化合物の分子鎖と平行に並ばせることによって該分子鎖の配向方向に直交する方向に配向させ、その外側にシリカが存在しているロッド状の界面活性剤ミセル構造を形成して、内部に界面活性剤が充填され、且つ、高分子化合物の分子鎖の配向方向とほぼ直交する方向に配向したメソ細孔を有するシリカメソ構造体を形成する工程を有することを特徴とするシリカメソ構造体の製造方法である。

【0014】又、上記の目的を達成することのできる本発明の別の態様は、メソ構造体が有する管状のメソ細孔の配向を制御する方法であって、所望の方向にラビング処理された高分子表面と、界面活性剤とアルコキシランとを含む液体とを接触させた状態でアルコキシランを加水分解せしめる工程を有することを特徴とするメソ構造体のメソ細孔の配向制御方法である。

【0015】又、上記の目的を達成することのできる本発明の別の態様は、メソ構造体が有する管状のメソ細孔の配向を制御する方法であって、所望の方向に高分子化合物の分子鎖が配向している高分子表面と、界面活性剤とアルコキシランとを含む液体とを接触させた状態でアルコキシランを加水分解する工程を有することを特徴とするメソ構造体のメソ細孔の配向制御方法である。

【0016】そして、上記の様なメソ構造体の製造方法及びメソ構造体のメソ細孔の配向制御方法の各態様によれば、メソ構造体の機能素子に展開する上で極めて重要なと考えられるメソ細孔の配向の制御を容易に行なうことができる。

【0017】  
【発明の実施の形態】次に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明をより詳細に説明する。ところで、本明細書中におけるメソ構造体とは、その有するメソ細孔が中空のものだけでなく、メソ細孔内に界面活性剤の集合体等を保持したままの状態のものも包含する。そして、界面活性剤等を保持しているメソ細孔を含むメソ構造体の場合は、該メソ細孔から界面活性剤を除去してメソ細孔内を中空にすることによってメソポーラスなメソ構造体となる。

【0018】[メソ構造体]  
<第1実施態様（高分子膜上にメソ構造体配置；ラビング処理）>図1の(a)及び(b)は、各々、本発明の実施態様にかかるメソ構造体の一例の概略斜視図である。図1において、11は基材、12は高分子膜、そして、14が高分子膜12の表面上に配置されているメソ構造体である。そして、該メソ構造体14は、図1に示

したように管状のメソ細孔13を有している。

【0019】図1(a)は、メソ構造体14が、高分子膜12の表面上に島状に高分子膜12の表面に形成され、且つ、メソ細孔13内に界面活性剤等が存在している構成を示し、又、図1(b)は、メソ構造体14が高分子膜12の表面に膜状で存在し、メソ細孔13内の物質が除去されてメソボアとされた構成を示している。図1に示したこれらのメソ構造体14は、いずれも管状のメソ細孔13を有し、メソ細孔13は、高分子膜12の表面に対して平行な所定の方向(図1における矢印A方向)に配向している。かかる構成を実現する上では、該メソ構造体14が接する高分子膜12の表面状態が極めて重要である。例えば、表面状態が制御された高分子膜12の表面と、界面活性剤とアルコキシシランを含む液体とを接触させた状態でアルコキシシランの加水分解を行なえば、メソ細孔13が所定の方向に配向したメソ構造体を高分子膜12の表面上に容易に形成することができ、又、メソ構造体14のメソ細孔13の配向方向を制御することができる。以下、高分子膜の表面状態の制御方法、更に、該高分子膜上にメソ構造体を形成する方法について説明する。

【0020】<高分子膜の表面状態制御方法(1)>高分子膜12の表面状態の制御方法の1例として、ラビング処理が挙げられる。該ラビング処理を施した高分子膜上にメソ構造体を形成すれば、メソ細孔がラビング方向に配向したもののが得られる。例えば、所定の基材上に形成した高分子膜の表面を、ナイロンやベルベット等で所定の方向にラビングする。その後、ラビング処理面上に、常法に従って、具体的には、例えば、酸性条件下、界面活性剤の共存下でアルコキシシランを加水分解させると、ラビング処理表面上に管状のメソ細孔を多数有するメソ構造体が形成される。そして、このようにして形成された管状のメソ細孔は、高分子膜の表面のラビング方向に配向したものとなる。

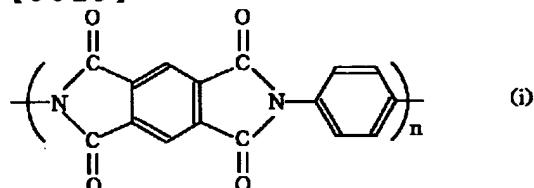
【0021】(ラビング方法及び条件) ラビング方法やその条件は特に限定されるものでなく、例えば、液晶化合物の配向処理等に用いられている方法及び条件を適宜に応用することができる。一例として、具体的な条件を挙げれば、ラビング用の布帛としてナイロンやベルベット等を用い、これらの布帛を直径24mmのローラに巻き付け、該布帛を巻き付けたローラが、処理されるべき高分子膜表面に丁度接する状態を基準として0.4mm程度沈み込むように、該ローラを高分子膜に押し込み

(以降「押し込み量」)、該ローラを毎分1000回転で回転させ、一方、高分子膜を載置しているステージを毎秒600mmで移動させることで、高分子膜の表面をラビング処理することができる。又、この処置は、1回でもよく、或いは、複数回繰返して行なってもよい。

【0022】(高分子膜材料) 上記の様なラビング処理がなされる高分子膜の材料は、特に限定されるものでな

いが、例えば、液晶の分野において、液晶化合物の配向膜として用いることが知られている材料は、本発明においても好適に用いることが出来ると考えられる。具体的には、例えば、ポリエチレン[−(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)−]、ナイロン6.6[−NHC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NHCOC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>CO−]、ナイロン6.9[−NHC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NHCOC<sub>7</sub>H<sub>14</sub>CO−]、ナイロン6TPA[−NHC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NHCO−Φ−CO−]、ポリブチレンテレフタレート[−C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OCO−Φ−COO−]、ポリエチレンテレフタレート[−C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCO−Φ−COO−]、ポリイミド(例えば、下記化学式(i)参照)、ポリエステル、パリレンポリバラキレン等が挙げられる。

### 【0023】



【0024】(基材) 図1に示した実施の形態においては、表面処理される高分子膜が基材に保持されている構成として記載したが、該高分子膜は必ずしも薄膜である必要はなく、高分子膜自体が基材である様な構成も、又、本発明の範囲のものである。又、後述するが、高分子膜表面上に形成されるメソ構造体のメソ細孔内の界面活性剤の除去工程として、焼成を採用する場合には、高分子膜は焼成に絶えられる基材上に形成することが好ましい。この様な基材材料としては、例えば、石英ガラスやシリコン等が挙げられる。又、この様な基板上に形成される高分子膜の厚みは特に限定されるものでないが、例えば、1~100nm程度とすればよい。

【0025】<高分子膜の表面状態制御方法(2)>高分子膜12の表面状態を適宜に制御する他の方法としては、高分子膜をラングミュア・プロジェクト(LB)法で作成したLB膜とする方法が挙げられる。以下、かかる態様について説明する。LB膜は、水面上に展開された単分子膜を板状の基材(以下、基板と呼ぶ)上に移し取ることによって形成される膜であり、成膜を繰り返すことで、所望の層数の膜を形成することができる。本態

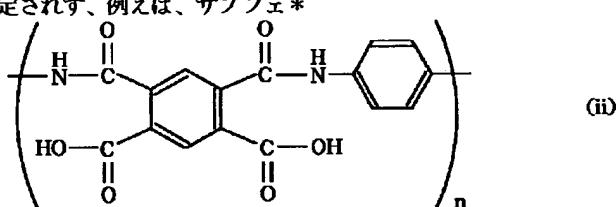
様でいうLB膜には、上記のものの他、基板上に形成されたLB膜に熱処理等を施し、累積構造を保ったままで化学構造を変化させたLB膜誘導体の単分子累積膜も包含される。

【0026】(LB膜の成膜方法) 基板上にLB膜を成膜する際には、従来の一般的な方法を用いることができる。図2に、一般的なLB膜の成膜装置を模式的に示した。図2において、21は、純水22を満たした水槽である。23は固定バリアであり、不図示の表面圧センサーがつけられている。水面上の単分子層26は、目的の物質或いは目的物質前駆体の溶解した液体を、可動バリ

11

ア24との間の領域の水面上に滴下することで形成され、可動バリア24の移動によって表面圧が印加される構造になっている。可動バリア24は、基板25に膜を成膜する間、一定の表面圧が印加されるように、表面圧センサーによってその位置が制御されている。純水22は、不図示の給水装置及び排水装置により、常に清浄なものが供給される様に構成されている。水槽21には、一部溝みが設けられており、この位置に基板11が保持され、不図示の並進装置によって一定の速度で上下動する構造になっている。水面上の膜は、基板が水中に入っていく際、及び引き上げられる際に基板上に移し取られる。

【0027】本態様で用いられる基板上に形成されるLB膜は、この様な装置を用いて、基板11を、水面上に展開された単分子層に表面圧をかけながら図2の矢印B方向に往復移動させ、基板11を水中に出し入れすることで基板11上に1層ずつ単分子層を形成して得られる。かかる膜の形態及び性質は、単分子層にかけられる表面圧、基板の押し込み/引き上げの際の移動速度、及び、層数でコントロールすることができる。成膜の際の表面圧は、表面積-表面圧曲線から最適な条件が決定されるが、一般的には、数mN/mから数十mN/mの値である。又、基板の移動速度は、一般的には、数mm/分～数百mm/分とする。LB膜の成膜方法は、以上述べた様な方法が一般的であるが、本発明に用いられるLB膜の成膜方法はこれに限定されず、例えば、サブフェ\*



【0031】そしてこのようにしてガラス基板上に形成されたポリイミド膜中の高分子鎖の配向は、フーリエ変換赤外吸光度計(FT-IR)を用いて確認することができる。実際に、上記と同じ手順によって、ポリイミドLB膜を赤外光透過性のシリコン基板上に形成したものをFT-IRで観測すると、ポリイミドの高分子鎖が、LB膜成膜時の基板引き上げ方向に平行に配向していることが分った。

【0032】即ち、引き上げ方向に平行な偏光を用いて、FT-IRスペクトルを測定した場合には、分子鎖に対して平行な振動モードである、 $1370\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されるC-N伸縮振動に帰属される吸収や、 $1520\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されるフェニルのC-C伸縮振動に帰属される吸収が強く観測される。一方、引き上げ方向に垂直な偏光を用いて、FT-IRスペクトルを測定した場合には、分子鎖に対して垂直な振動モードである、 $1725\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されるC=O伸縮振動に帰属される吸収が強く観測される。

12

\*イズである水の流動を用いる様な方法を用いることもできる。

【0028】又、上記の様にして表面にLB膜を成膜させる基板の材質について特に限定はないが、酸性条件に対して安定なものを用いることが好ましい。具体的には、例えば、石英ガラス、セラミックス、樹脂等が使用可能である。

【0029】又、本態様において使用するLB膜の形成材料としては、多くの材料を用いることが可能である

10 が、その上にシリカメソ構造体を析出させて、一軸配向性を有するシリカメソ構造体薄膜の形成が良好な状態で行われるようにするためには、高分子材料からなるLB膜を用いることが好ましい。このようにすれば、各種材料からなる基板上にシリカメソ構造体薄膜を形成することが可能となる。特に、ポリイミドのLB膜を用いた場合には、良好な一軸配向性を有するシリカメソ構造体薄膜の形成が可能となる。

【0030】ポリイミドのLB膜上に形成するメソ構造体のメソ細孔が配向性を有する様になる理由は明らかでないが、以下の様に考えられる。ここで一例として、LB膜の形成に下記化学式(ii)で示されるポリアミック酸を用い、ガラス基板上に成膜したLB膜を窒素ガス雰囲気下で $300^{\circ}\text{C}$ で30分間焼成すると、前記した化学式(i)で示される構造のポリイミド膜がガラス基板上に形成される。

※【0033】そして、上記に示されたような、ポリイミドの高分子鎖が基板表面に対して平行に、一方向に配向(図3の矢印C方向)したポリイミド膜上で、後述するよう、界面活性剤の存在下でアルコキシランの加水分解を行なってポリイミド膜上にメソ構造体を形成した場合には、先ず、界面活性剤分子が、基板上11表面に対して平行に配向しているポリイミド分子と化学的若しくは物理的な相互作用を生じる。

40 【0034】具体的には、例えば、図3に示した様に、親水性基部分31-2と疎水性基部分31-1とを有する界面活性剤分子31の疎水性基部分31-1が、基板11表面に対して平行に、一方向に配向している各々のポリイミドの高分子鎖30の疎水性部分に化学的に結合し、ロッド状のミセル構造体32を形成する。そして、このミセル構造体の周囲にはシリカ(不図示)が存在する。上記のようにして高分子膜表面に形成されるミセル構造体32は、その上に順次形成されると考えられるロッド状のミセル構造体(不図示)の配向方向を、物理的

13

若しくは化学的な作用によって実質的に規制する。その結果、高分子膜上には、ポリイミド分子の配向方向とは直交する方向(図3の矢印D方向)に全てのロッド状のミセル構造体が配向する。これによって、内部に界面活性剤を含むメソ細孔を有する一軸配向性のシリカメソ構造体が、ポリイミド膜表面に形成されるものと考えられる。そして、この推論は、基板上に形成されたメソ構造体のメソ細孔が、LB膜形成時の基板引き上げ方向、即ち、ポリイミド分子の配向方向と直交する方向に配向しているという実験事実によても、その正しさが裏付けられる。

【0035】<メソ構造体の製造方法>本発明のメソ構造体は、上記したようにして、ラビング処理を施したり、LB膜としたりして表面状態が制御されている高分子膜を用い、その上にメソ構造体を形成することによって容易に得られる。以下、シリカメソ構造体を形成することを例にとってメソ構造体の製造方法について説明する。

【0036】(製造装置)メソ構造体の形成に用いる反応容器としては、例えば、図4の様な構成のものである。反応容器41の材質は、薬品、特に酸に対する耐性を有するものであれば特に限定ではなく、例えば、ポリアロビレンやポリフッ化エチレン系樹脂(商品名:テフロン等)の様なものを用いることができる。反応容器41内には、耐酸性の材質の基板ホルダー43が、例えば、図4に示した様に置かれており、前記した様にラビング処理された高分子膜やLB膜を表面に有する基板45はこれを用いて保持される。図4は、基板45を水平に保持する例を示してあるが、基板45の保持は水平に限定されるものではない。尚、図4において、42は、耐酸性の材料で形成された蓋であり、又、44は、蓋と容器41の密閉性を高める為のシール材(オーリング等)である。

【0037】又、基板は、図5(A)に示した様に、界面活性剤及びアルコキシランを含む溶液51中に浸漬された状態で保持するのが一般的だが、図5(B)に示した様に、ラビング処理された高分子膜やLB膜を有する側の面を反応溶液に接するように保持した場合にも、本態様にかかるメソ構造体を容易に形成することができる。尚、反応容器は、反応中に圧力がかかっても破壊されないようにするために、更にステンレスの様な剛性の高い材質の密閉容器に入れてもよい。

【0038】シリカメソ構造体を形成する際に用いる溶液としては、例えば、界面活性剤の水溶液に塩酸等の酸を混合し、 $\text{SiO}_2$ の等電点であるpH=2以下に調整したものに、テトラメトキシシランやテトラエトキシシランの様なケイ素のアルコキシド(アルコキシラン)を混合したものが挙げられる。即ち、酸性側、特に等電点の近くでは $\text{SiO}_2$ の沈殿の発生速度は小さいので、塩基性条件下での反応の場合のように、アルコキシドの

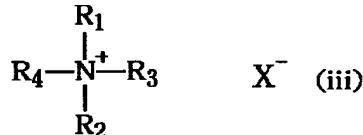
14

添加後、瞬間に沈殿が発生することが生じない。

【0039】(基材)基材としては、先に述べたような方法で予め配向処理の施された基板を用いることが好ましい。配向処理を施す基板の材質に特に限定はないが、特に、上記したような酸性条件下においても安定な、耐酸性の材料を用いることが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミックス、樹脂等が使用可能である。

【0040】(界面活性剤)シリカメソ構造体の形成の際に使用する界面活性剤としては、例えば、4級アルキルアンモニウム塩の様なカチオン性界面活性剤、ポリエチレンオキシドを親水基として含む界面活性剤やアルキルアミンの様な非イオン性界面活性剤等の中から適宜に選択することができる。又、使用する界面活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決めればよい。又、界面活性剤ミセルの径を大きくするために、メチレンの様な添加物を加えてもよい。界面活性剤としての4級アルキルアンモニウムの具体例としては、例えば、下記化学式(iii)で示される様なものが好適に用いられる。

20 【0041】



(ここで、 $\text{R}_1$ ~ $\text{R}_3$ は、各々独立してメチル基またはエチル基であり、 $\text{R}_4$ は $\text{C}_{10}$ ~ $\text{C}_{18}$ の直鎖状アルキル基である。)

30

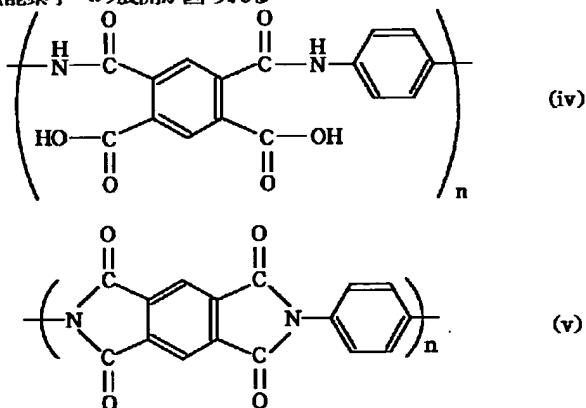
【0042】(シリカメソ構造体の形成)先に述べたように、上記した様な界面活性剤の水溶液に塩酸等の酸を混合し、pH=2以下に調整したものの、ケイ素のアルコキシド(アルコキシラン)を混合したものを用い、図4に示した様な構成の反応容器を用いることで、基板上にシリカメソ構造体を析出させることができる。析出させる際の温度には特に制約はないが、室温~100°C程度の温度領域において選択すればよい。反応時間は、数時間~数ヶ月程度で、時間が短いほど薄いシリカメソ構造体を形成することができる。本発明のシリカメソ構造体は、この様にして基板上に形成されたシリカメソ構造体を、純水で洗浄した後、空気中で自然乾燥させることで容易に得られる。

【0043】(メソポーラス構造体の作成)こうして得られたシリカメソ構造体中のメソ細孔の内部には、界面活性剤が詰まっている、これを除去することでメソ細孔内を中空とし、メソポーラス構造体を作成することができる。界面活性剤の除去方法は、焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体による抽出等の中から適宜に選択すればよい。例えば、空気中、550°Cで10時間焼成

50

することによって、メソ構造を殆ど破壊することなく、メソ構造体から完全に界面活性剤を除去することができる。又、溶剤抽出等の手段を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラス構造体を形成することが可能である。このようにして得られる配向性メソポーラスシリカの用途としては、例えば、そのボア内部に金属原子や有機金属分子を導入することで、金属ナノワイヤを有する1次元の導電性を有する機能素子等を挙げることができる。

【0044】以上説明したように、本発明によれば、任意の基板上に、メソ細孔が一軸配向したメソ構造体を形成することができ、しかも、メソ構造体中のメソ細孔の配向を制御することが可能となる。そして、これらを用いることで、メソ構造体の機能素子への展開が図られる\*



【0047】本実施例では、上記のようにしてポリイミドAを形成した基板に対して、下記の条件でラビング処理を施し、基板として用いた。

(ポリイミドAのラビング条件)

- ・布材質：ナイロン
- ・ローラー径：24 mm
- ・押し込み：0.4 mm
- ・回転数：1000 rpm
- ・ステージ速度：600 mm/s
- ・繰り返し回数：2回

【0048】セチルトリメチルアンモニウム塩化物2.82 gを108 mlの純水に溶解し、36%塩酸を4.8. 1 ml添加して2時間攪拌し、界面活性剤の酸性溶液とした。この溶液に、テトラエトキシシラン（TEOS）1.78 mlを加え、2分30秒攪拌し、上記のラビング処理を施した基板が保持されている基板ホルダーの入った図4に示した構成のテフロン容器中に入れて、基板が、上記で調製した溶液中に保持されたようにした。最終的な溶液組成はモル比で、H<sub>2</sub>O : HC1 : セチルトリメチルアンモニウム塩化物 : TEOS = 100 : 7 : 0.11 : 0.10である。この容器に蓋をし、更に、ステンレス製の密閉容器に入れた後に80°Cに保ったオーブン中に保持した。保持時間は、2時間及※50

\*ことが期待される。

#### 【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1) 本実施例は、ポリマー薄膜にラビング配向処理を施した基板を用いて配向性メソ構造体を作成した例である。本実施例では、アセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板を用いた。そして、該10基板に、スピンドルコートによって下記化学式(iv)で示される構造を有するポリアミック酸AのNMP溶液をスピンドルコートにより塗布し、200°Cで1時間焼成して下記化学式(v)で示されるポリイミドAを形成した。

#### 【0046】

※び2週間の2種類とした。所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後、室温において自然乾燥させた。

【0049】図6(平面図)に、反応溶液と2時間接触させた基板を乾燥させた後に、顕微鏡で観察された形状を模式的に示した。この図に示したように、ラビングを施した配向膜を形成した基板上では、個々の粒子がラビング方向に延伸(elongate)されたようになつておらず、基板の配向規制力によって複合体中の粒子の成長方向を制御することができた。図6中にwで示した個々の粒子の短軸方向の幅は、1~2 μmであった。一方、反応溶液と2週間接触させた基板にも、ほぼ同様の

40 形状のメソ構造体が形成されていることが確認できた。更に、2時間接触させた基板と比較すると、メソ構造体の数が多く、又、各々の粒子の高さが高い傾向が観察された。

【0050】上記で得られたシリカメソ構造体が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔3.68 nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、このシリカメソ構造体が、ヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。又、広角の領域には回折ピークが認められることから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわ

かった。

【0051】このシリカメソ構造体を備えた基板をマッフル炉に入れ、1°C/分の昇温速度で550°Cまで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後の基板表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかつた。更に、焼成後のシリカメソ構造体のX線回折分析の結果、面間隔3.44nmの強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されておらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認できた。又、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には、既に界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。

【0052】焼成前後のシリカメソ構造体を、フォーカストイオンビーム(FIB)を用いてラビング方向に垂直に切断し、断面の透過電子顕微鏡観察を行ったところ、いずれの場合にも、断面にヘキサゴナル構造の細孔が確認され、メソポアがラビング方向に配向していることが確認された。図9に、シリカメソ構造体の断面をラビング方向から観察した場合の模式図を示す。

【0053】焼成によって、メソポーラスシリカ粒子の基板への密着性は大きく向上し、焼成後には、表面を布等で強くこすった場合にも剥離等は起らなかった。このことは、下地の石英基板とメソポーラスシリカ層とが、シラノールの脱水縮合による部分的な結合を形成したことによると考えられる。又、本実施例において、基板を溶液中に保持する代わりに、配向処理を施した面を溶液表面に接触させるように保持したところ、この場合にも、同様の構造のシリカメソ構造体を作成することができることがわかった。

【0054】(比較例1) 基板として、配向膜が形成されていない清浄な石英ガラス基板、及び、実施例1と同じ手順でポリイミドA配向膜を形成した後にラビング処理を施さなかつた石英基板の2種類を用いた。そして、これらの基板を実施例1で用いたものと同じ反応溶液中に保持させ、実施例1と同じ80°Cの条件で2時間、及び2週間反応させた。所定の時間、反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。

【0055】図7に、反応溶液と2週間接触させた後の、ポリイミド膜を有しない石英ガラス基板上に形成されたメソ構造体の顕微鏡で観察された形状を模式的に示した。この図に示したように、1μm程度の粒径のディスク状の粒子71が基板を覆いつくした様な構造となつていた。又、この膜のX線回折分析の結果は、ラビング処理を施したポリマーを形成した基板上に形成された膜に関する結果とほぼ同じであった。よって、基板表面にメソ構造体は析出しているものの、配向した薄膜は形成されていないことがわかった。

【0056】又、ラビング処理を施さなかつたポリイミ

ド膜上にメソ構造体を形成した場合のメソ構造体の形状は、基本的には、ポリイミド膜を形成していない石英ガラス基板上で観察された形状と同じであったが、粒子の密度がやや低かった。このことから、実施例1で達成された図6に模式的に示した様な基板上のメソ構造体の配向は、ラビング処理によって付与されたものであることが確認できた。

【0057】(実施例2) 本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ構造体から、溶剤抽出によって界面活性剤を除去してメソポーラスシリカを作成した例である。本実施例では、実施例1と同じようにしてポリイミドAを形成した後に、ラビング処理を施した石英ガラス基板を用い、実施例1と同じ組成の溶液、同じ手順でシリカメソ構造体を作成した。このシリカメソ構造体をエタノール中に浸漬し、70°Cで24時間抽出を試みたところ、一度の抽出によって、合成されたシリカメソ構造体から90%以上の界面活性剤が除去された。同じ抽出操作を2回繰り返し行なった試料では、95%以上の界面活性剤を除去することができた。そして、抽出後の薄膜を乾燥させエタノールを除去することによって、メソポーラスシリカを得た。

【0058】本実施例に用いた、溶剤抽出により界面活性剤ミセルを除去する方法は、界面活性剤を完全に除去することは困難であるものの、酸化雰囲気における熱処理に弱い樹脂の様な基板上に形成されたシリカメソ複合体薄膜から界面活性剤を除去する方法として有効である。又、この方法を用いて界面活性剤をメソ細孔から除去した場合、実施例1における焼成を用いた界面活性剤のメソ細孔からの除去に比較して、作成されたメソポーラスシリカ中のシラノール基の量を高レベルに保つことがあるという効果があることがわかった。

【0059】(実施例3) 本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ構造体から、超臨界状態の流体を用いた抽出によって界面活性剤を除去してメソポーラスシリカを作成した例である。実施例1と同じようにしてポリイミドAを形成した後に、ラビングを施した石英ガラス基板を用い、実施例1と同じ組成の溶液、同じ手順でシリカメソ構造体を作成した。

【0060】このメソ構造体をエタノール中に浸漬し、構造体中の液相を完全にエタノールに置換した。この場合、実施例2で述べたように、界面活性剤はエタノール中に溶出してくる。この後、シリカメソ構造体を、図8に示した様な構成の超臨界乾燥装置に入れ、二酸化炭素を流体として用いて、31°C、72.8気圧の超臨界条件で有機物の抽出を行つた。赤外吸収スペクトル等の分析により、この超臨界条件の下で乾燥させた後のメソポーラスシリカ中には有機物は殆ど残存しておらず、ほぼ完全に界面活性剤を除去することができたことが確認された。

【0061】本実施例で用いた方法は、実施例2で述べ

19

た方法よりも複雑な装置が必要となるが、低温において、より完全に界面活性剤を除去できる。又、超臨界状態の流体を用いた乾燥では、乾燥時に発生する応力をゼロにすることができるため、メソ構造を全く破壊することなしにメソポーラスシリカを得ることができる。又、焼成によるメソ細孔内の界面活性剤の除去方法と比較して、作成したメソポーラスシリカ中のシラノール基の量を高レベルに保つことができるという効果がある。図8において、81はCO<sub>2</sub>ポンベ、82はチラー、83はポンプ、84はアレヒーター、85は抽出器、86はヒーター、87はセパレータ、88はガスマータ、89はバルブを示す。

【0062】(実施例4) 本実施例は、先ず、実施例1で用いたと同様の石英ガラス基板表面にポリイミドLB膜を形成し、該基板の上にシリカメソ構造体を作成した後、更に、該シリカメソ構造体から界面活性剤の集合体を焼成により除去してメソ細孔を中空にした例である。

【0063】先ず、以下のようにして石英ガラス基板表面にポリイミドLB膜を形成する。実施例1で用いたものと同じ前記化学式(i v)で示されるポリアミック酸と、N,N-ジメチルヘキサデシルアミンとを1:2のモル比で混合し、ポリアミック酸のN,N-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作製した。次に、これを、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解して0.5mMの溶液とし、この溶液を20°Cに保ったLB膜成膜装置の水面上に滴下した。そして、水面上に形成された単分子膜は、30mN/mの一定の表面圧を印加しながら、5.4mm/minのディップ速度で基板上に移し取った。基板には、アセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置で表面をクリーニングした石英ガラス基板に対して疎水処理をしたもの用いた。

【0064】このような石英ガラス基板上に、上記の条件で30層のポリアミック酸アルキルアミン塩LB膜を成膜した後、窒素ガスフローの下で300°Cで30分間焼成して、前記化学式(v)で示される構造のポリイミドのLB膜を形成した。この際に生じるポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及び、アルキルアミンの脱離は、赤外吸収スペクトルにより確認した。更に、FT-IRによって、ポリイミド分子の主鎖が、LB膜の成膜時における基板の移動方向に平行な方向に配向していることを確認した。

【0065】次に、上記で得られたポリイミドのLB膜が形成された石英ガラス基板を用い、その上に、下記の手順で、シリカメソ構造体を形成した。先ず、セチルトリメチルアンモニウム塩化物2.82gを108mlの純水に溶解し、36%塩酸を48.1ml添加して2時間攪拌し、界面活性剤の酸性溶液を作製した。次に、この溶液に、テトラエトキシシラン(TEOS)1.78mlを添加し、2分30秒攪拌した後、上記基板を保持

20

した基板ホルダーの入った図4に示した構成のテフロン製の反応容器に入れ、基板が反応溶液中に浸漬された状態で保持されるようにした。このとき、LB膜の形成されている面が下向きになるように基板を保持させた(図5(a)参照)。本実施例において使用した反応溶液の最終的な組成は、モル比で、H<sub>2</sub>O:HC1:セチルトリメチルアンモニウム塩化物:TEOS=100:7:0.11:0.10であった。この容器に蓋をし、更に、該容器をステンレス製の密閉容器に入れた後、80°Cに保ったオープン中に保持した。保持時間は、2時間、及び2週間とした。更に、所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後、室温において自然乾燥させた。

【0066】図10に、反応溶液と2時間接触させた基板を乾燥させた後に、顕微鏡で観察した場合の平面形状を模式的に示した。図10に示したように、ポリイミドのLB膜が形成された基板上のシリカメソ構造体は、個々の粒子が一軸方向に延伸されたようになっており、基板表面の配向規制によって粒子の成長方向を制御することができた。図10中にwで示した個々の粒子の幅は1~2μmであった。シリカメソ構造体粒子の延伸、及び配向の方向は、LB膜成膜時における基板の移動方向に対して直交する方向であった。

【0067】更に、2週間にわたって反応溶液と接触させた基板についても上記と同様の観察を行なったところ、やはり同様に一軸方向に延伸されたシリカメソ構造体の形成が確認された。更に、2時間の反応を行なったものと比較するとメソ構造体の数が多く、又、メソ構造体の高さも高かった。又、このシリカメソ構造体についてX線回折分析で分析した。その結果、面間隔3.74nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜が、ヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。又、広角の領域には回折ピークが認められることから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

【0068】次に、下記のようにして、焼成によってシリカメソ構造体から界面活性剤を除去して、メソポーラスシリカを形成した。上記で得られたシリカメソ構造体が形成された基板をマッフル炉に入れ、1°C/分の昇温速度で550°Cまで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後の基板表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。更に、焼成後のシリカメソ構造体のX線回折分析の結果、面間隔3.46nmの強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されておらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認できた。又、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には、既に界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。

21

【0069】焼成前後のシリカメソ構造体及びメソポーラスシリカを、フォーカストイオンビーム(FIB)を用いてLB膜成膜時の基板の移動方向に平行に切断し、断面の透過電子顕微鏡(TEM)を用いた観察を行ったところ、いずれの場合にも、断面にヘキサゴナル構造の細孔が確認され、メソポアがLB膜成膜時の基板の移動方向に対して直交方向に配向していることが確認できた。図11に、LB膜成膜時の基板の移動方向に対して直交する方向から観察したメソポアを有するシリカメソ構造体が形成された基板断面のTEM像の模式図を示した。上記した焼成によって、メソポーラスシリカ粒子の基板への密着性は大きく向上し、焼成後には、メソポーラスシリカが形成されている側の基板表面を布等で強く擦った場合にも、該膜の剥離等は起らなかった。これは、下地の石英ガラスと、その上に形成されたメソポーラスシリカとが、シラノールの脱水縮合によって部分的な結合を形成したことによるものと考えている。尚、本実施例において、基板を反応溶液中に浸漬させた状態で保持する代わりに、LB膜の成膜された面を反応溶液表面に接触させるように保持した場合にも(図5(B)参照)、上記したと同様の構造のシリカメソ構造体、及びメソポーラスシリカを作成することができた。

【0070】(実施例5)本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ構造体から、溶剤抽出によって界面活性剤を除去して、メソポーラスシリカを作成した例である。先ず、実施例4と同じ手順で、30層のポリイミドAのLB膜を形成した石英ガラス基板を用い、実施例4と同じ組成の反応溶液、同じ手順で、基板上に一軸配向性のシリカメソ構造体を作成した。次に、このシリカメソ構造体をエタノール中に浸漬し、70℃で24時間抽出を試みたところ、一度の抽出によって90%以上の界面活性剤が、合成されたシリカメソ構造体から除去された。同じ抽出操作を2回繰り返し行なった試料では、95%以上の界面活性剤を除去することができた。抽出後の薄膜を乾燥させエタノールを除去することによって、メソポーラスシリカが得られた。

【0071】本実施例に用いた、溶剤抽出により、シリカメソ構造体から界面活性剤ミセルを除去する方法は、界面活性剤を完全に除去することは困難であるものの、酸化雰囲気における熱処理に弱い樹脂の様な材料からなる基板上に形成したシリカメソ構造体から界面活性剤を除く方法として有効である。又、実施例4で行なった焼成による界面活性剤の除去方法と比較して、作成されたメソポーラスシリカ中のシラノール基の量を高レベルに保つことができるという効果もある。

【0072】(実施例6)本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ構造体から、超臨界状態の流体を用いた抽出によって界面活性剤を除去して、メソポーラスシリカを作成した例である。先ず、実施例4と同じ手順で、30層のポリイミドAのLB膜を形成した石英ガラス基

22

板を用い、実施例4と同じ組成の反応溶液、同じ手順で、基板上に一軸配向性のシリカメソ構造体を作成した。

【0073】次に、このシリカメソ構造体をエタノール中に浸漬し、構造体薄膜中の液相を完全にエタノールに置換する。この場合、実施例2で述べたように、エタノール中に界面活性剤が溶出してくる。この後、シリカメソ構造体試料を図8の様な構成の超臨界乾燥装置に入れ、二酸化炭素を流体として用いて、31℃、72.8

10 気圧の超臨界条件で有機物の抽出を行った。この結果、赤外吸収スペクトル等の分析により、超臨界条件の下で乾燥させた後のメソポーラスシリカ中には有機物は殆ど残存しておらず、ほぼ完全に界面活性剤を除去することができたことが確認された。

【0074】本実施例で用いた方法は、実施例5で述べた方法よりも複雑な装置が必要となるが、低温において、より完全に界面活性剤を除去できる方法である。この方法の場合にも、実施例4で行なった焼成による界面活性剤の除去に比較して、作成したメソポーラスシリカ中のシラノール基の量を高レベルに保つことができるという効果がある。更に、超臨界状態の流体を用いた乾燥では、乾燥時に発生する応力を0にすることができるため、シリカメソ構造体を全く破壊することなしにメソポーラスシリカを得ることができる。

【0075】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、メソ細孔を有するメソ構造体の機能素子への展開を可能とする全く新規な構造を有するメソ構造体、更には、シリカメソ構造体が提供される。又、本発明によれば、形成する基板の種類によらず、管状のメソ細孔が高度に配向しているメソ構造体、更には、シリカメソ構造体が容易に得られるメソ構造体の製造方法が提供される。更に、本発明によれば、メソ構造体のメソ細孔の配向を適宜に制御するメソ細孔の配向制御方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)本発明のメソ構造体の一例の断面を含む模式的斜視図である。

(b)本発明のメソ構造体の他の一例の断面を含む模式的斜視図である。

40 【図2】LB膜の成膜装置の説明図である。

【図3】LB膜表面にメソ細孔が配向したシリカメソ構造体が形成される理由の説明図である。

【図4】本発明のメソ構造体を形成するための装置の概略説明図である。

【図5】反応溶液中における基板の保持方法を説明するための図である。

【図6】実施例1において作成されたシリカメソ構造体の顕微鏡像の模式図である。

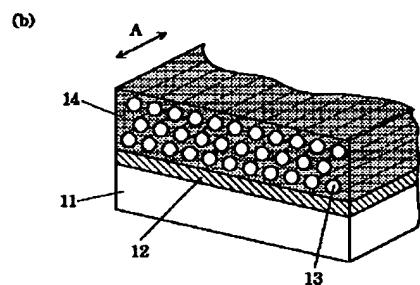
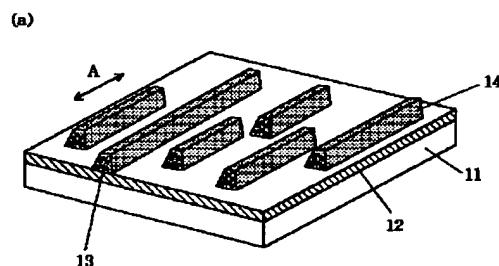
【図7】比較例1にて得られたメソ構造体の顕微鏡像の模式図である。

23

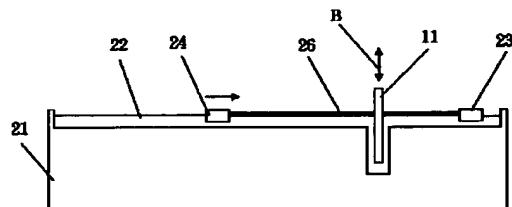
【図8】メソ細孔内の界面活性剤の除去に使用できる超臨界乾燥装置の構成を示す概略図である。

【図9】実施例1で得られたシリカメソ構造体のTEM像の模式図である。

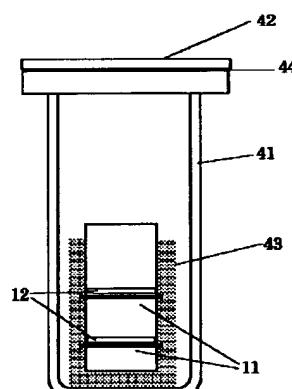
【図1】



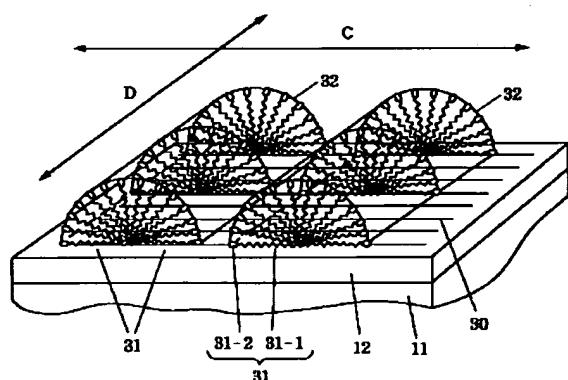
【図2】



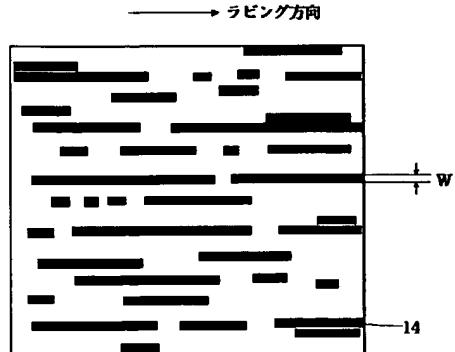
【図4】



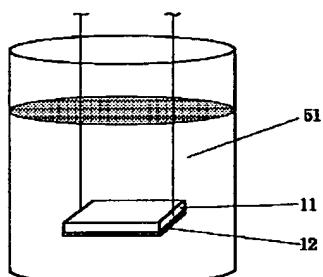
【図3】



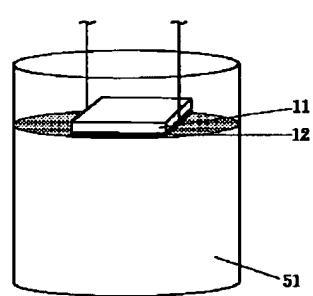
【図6】



【図5】

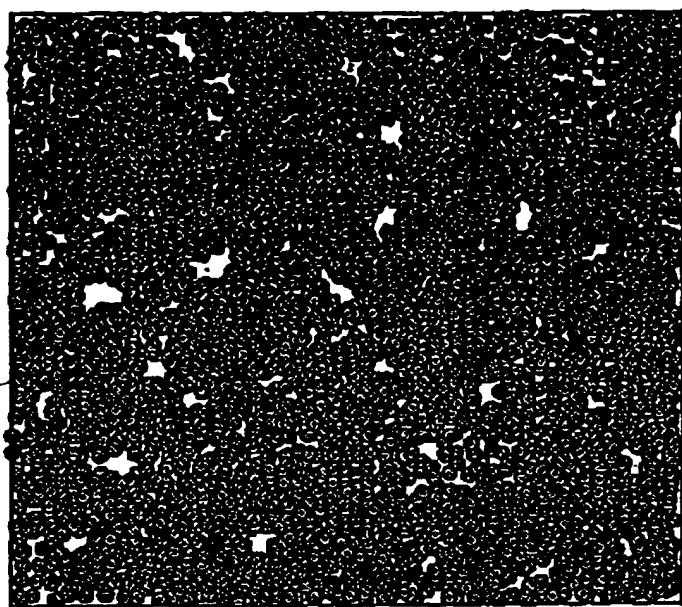


(A)

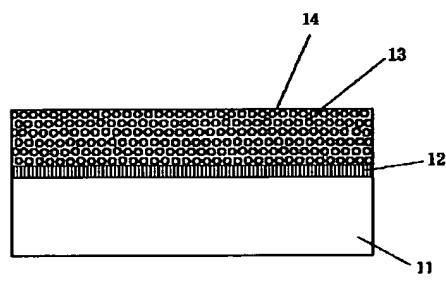


(B)

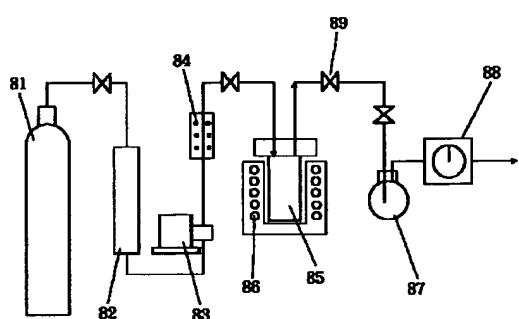
【図7】



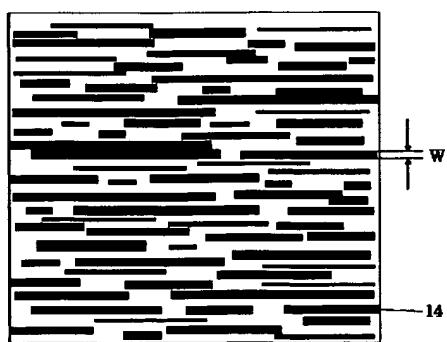
【図9】



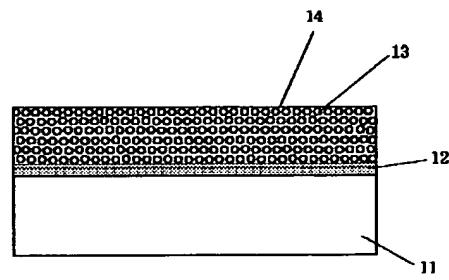
【図8】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F073 AA06 AA32 BA06 BA07 BA23  
BA24 BA29 BA31 BB01 EA01  
EA03 EA64 EA77 GA01 GA05  
4G072 AA28 BB09 BB15 CC13 FF01  
FF07 GG01 GG03 HH30 JJ11  
JJ33 KK01 LL06 LL07 LL14  
MM01 MMB1 MM86 NN21 PP17  
RR05 TT30 UU11 UU15